ÜBER

DIE

HYDRIERUNGSSTUFEN DER NAPHTOËSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU

BERLIN

GENEHMIGT UND ZUGLEICH MIT DEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM

14. JULI 1892

VON

WITOLD v. SOWIŃSKI.

OPPONENTEN:

LUDWIG MICHAELIS, CAND. PHIL.
GUSTAV v. CYBULSKI, CAND. PHIL.
DIONISIUS v. KARCHOWSKI, DR. PHIL.

POSEN

HOFBUCHDRUCKEREI W. DECKER & CO. (A. RÖSTEL).

1892

Seinem lieben Vater

in

Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

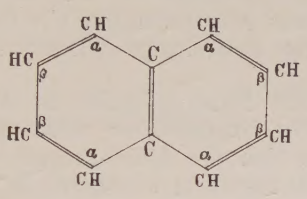
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0010

Das Naphtalin, $C_{10}H_8$, ist 1820 von Garden entdeckt worden; Faraday stellte 1826 seine Zusammensetzung fest [1]).

Uber seine Konstitution hat Erlenmeyer [2]) zuerst die Ansicht ausgesprochen, welche auch heute noch als ziemlich allgemein betrachtet werden kann, und die sich an die Konstitution des Benzols, welche kurz vorher von Kekulé aufgestellt worden ist, anschliesst.

Darnach besteht das Naphtalin aus zwei Benzolkernen, die zwei gemeinschaftliche Kohlenstoff-Atome besitzen:



Das Vorhandensein von einem Benzolkern geht aus der Oxydation des Naphtalins und vieler Derivate desselben zu Phtalsäure oder substituierter Phtalsäure, einer Benzoldicarbonsäure, in welcher die beiden Kohlenstoff-Atome der Karboxyl-Gruppen die Ortho-Stellung einnehmen, hervor.

Ein weiterer Beweis der Existenz eines Benzolrings beruht auf der synthetischen Bildungsweise des Naphtalins aus Phenylbutylenbromid:

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CHBr . CH_2Br.$$
$$C_{10}H_{12}Br_2 - 2HBr - H_2 = C_{10}H_8 \text{ [3])}.$$

Der Beweis für die Richtigkeit der Naphtalin-Formel, also für das Vorhandensein von zwei Benzolkernen in diesem Kohlenwasserstoff ist zuerst von Graebe [4]) erbracht worden:

Dieser Beweis beruht darauf, dass aus Bichlornaphtochinon durch Oxydation Phtalsäure gebildet wird: die beiden Sauerstoff- und die beiden Chlor-Atome sind

[1]) Philos. Trans. 1826.
[2]) Ann. Chem. 137,346.
[3]) Aronheim, Ber. VI 67.
[4]) Ann. Chem. 149,20 u. 238,318.

daher mit denjenigen Kohlenstoff-Atomen verbunden, welche oxydiert werden.

Man kann demnach dem Dichlornaphtochinon die Formel $C_6 H_4 . C_4 Cl_2 O_2$ geben.

Lässt man auf diese Verbindung Phosphorpentachlorid einwirken, so entsteht Pentachlornaphtalin, in welchem die beiden Sauerstoff-Atome des Chinons durch zwei Chlor-Atome ersetzt und gleichzeitig ein Wasserstoff-Atom substituiert ist: $C_6 H_3 Cl . C_4 Cl_4$.

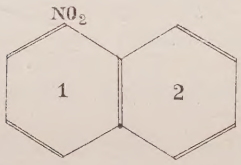
Letztere Verbindung lässt sich durch Oxydation zunächst in Tetrachlornaphtochinon [1]) und dann in Tetrachlorphtalsäure überführen:

Es müssen daher die vier Kohlenstoff-Atome, an welchen die vier Chlor-Atome haften, mit den zwei Kohlenstoff-Atomen des ersten Benzolrings ebenfalls einen zweiten Benzolring bilden.

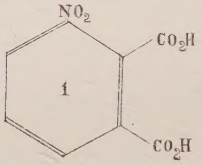
Zu analogem Resultate führt ferner das Verhalten des Nitro- und Amidonaphtalins bei der Oxydation:

So erhält man aus Nitronaphtalin $C_{10} H_7 (NO_2)$ durch Zerstörung des ersten Benzolrings Nitrophtalsäure: $C_6 H_3 (NO_2) . (CO_2 H)_2$.

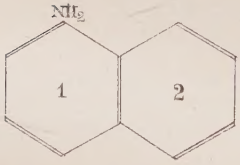
Wird jedoch das Nitronaphtalin zu Amidonaphtalin reduziert und letzteres oxydiert, so wird der Benzolring zerstört, in welchem sich die Amidogruppe befindet, und als Oxydationsprodukt resultiert wiederum ein Benzolderivat, nämlich Phtalsäure:



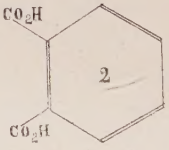
Nitronaphtalin.



Nitrophtalsäure.



Amidonaphtalin.



Phtalsäure.

Das Vorhandensein von zwei verschiedenen Stellungen (α und β) im Naphtalin geht aus der Existenz zweier isomerer Reihen von Monoderivaten $C_{10} H_7 X$ hervor.

---

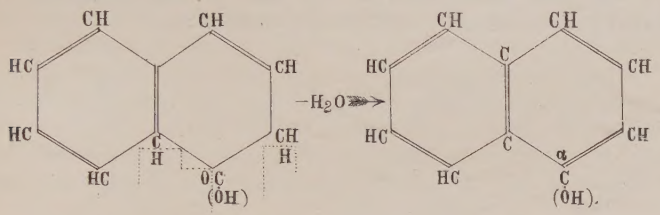
[1]) Claus u. v. d. Lippe; Ber XVI 1018.

Der direkte Beweis, dass im Naphtalin vier α-Stellungen vorhanden sind, ist von Attenberg [1]) geführt worden.

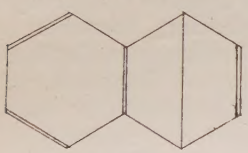
Dass die α-Stellungen sich im Bezug auf die beiden sogenannten „ausgezeichneten" gemeinsamen Kohlenstoff-Atome in Ortho-Stellung befinden, ergiebt sich daraus, dass nur die α-Derivate befähigt sind, ein wahres Chinon (α-Naphtochinon) zu bilden: (Liebermann [2]).

Ein evidenter Beweis dafür ist auch durch die Bildung von α-Naphtol aus Isophenylcrotonsäure [3]) gegeben.

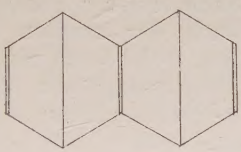
Diese Bildung dürfte wohl die eleganteste Synthese der Naphtalin-Reihe sein:



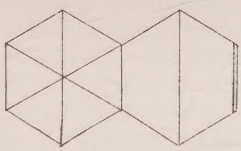
Ausser der Formel von Erlenmeyer-Graebe verdienen noch drei andere der Erwähnung:



Wreden.



Berthelot-Ballo.



Claus.

Diese Konstitutions- [4]) Formeln unterscheiden sich von einander durch die Art, wie sich die vierten freien Affinitäten der Kohlenstoff-Atome gegenseitig absättigen.

Die Anzahl der doppelten oder Äthylen-Bindungen nimmt von der Erlenmeyer-Graebe'schen bis zur Claus'schen Formel ab: erstere enthält fünf, letztere nur noch eine solcher Gruppen (CH = CH).

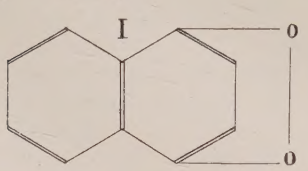
---

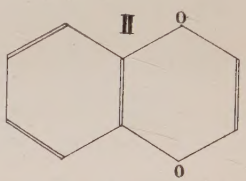
[1]) Ber. IX 1736 u. X 547.
[2]) Ann. Chem. 163,225.
[3]) Ann. Chem. 227,245.
[4]) Ber. IX 590. XV 1405 u. Reverdin et Noetling: Sur la Const. de la Naphtaline et de ses dérivés, Mulhouse 1888.

Sämmtliche vier Formeln haben jedoch dies gemein, dass sie nur sogenannte „actuelle“ Bindungen enthalten, im Gegensatz zu den „centrischen“ oder „potenziellen“ Valenzen, von welchen weiter unten die Rede sein wird.

Es darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass das Wesen der chemischen Affinität und die Art der Bindung der Atome uns bis jetzt unbekannt sind, und dass dieselben in den angeführten Konstitutionsformeln für das Naphtalin nicht immer vollen Ausdruck finden, da möglicherweise die Natur der eintretenden Atomgruppen die specielle (vierte) Bindung der Kohlenstoff-Atome modofizieren kann:

So sind beispielsweise für das α-Naphtochinon zwei Konstitutionsformeln aufgestellt worden:





Nach ersterer Formel wären die Chinone Superoxyde.

Nach der zweiten Formel erscheinen dieselben als Diketone, welche sich von einem partiell reduzierten Naphtalin, dem Dihydronaphtalin ableiten lassen. — Demnach wäre das α-Naphtochinon ein Diketodihydronaphtalin, dessen Diketon-Natur[1]) sich in dem Verhalten zu Hydroxylamin äussert, wobei die Oxime, die sogenannten Nitrosonaphtole entstehen.

Es erscheint daher möglich, dass, ausser der normalen Form, auch noch labile oder Pseudo-Formen des Naphtalins existieren, analog der Anschauung, die bei den Betrachtungen über die Konstitution des Benzols geäussert wurde.[2])

Welche Naphtalin-Formel mit „actuellen“ Bindungen man auch ins Auge fassen mag, immerhin enthält jedes Kohlenstoff-Atom noch eine disponible Bindung, die sogenannte vierte freie Affinität. — Da das Naphtalin 10 Kohlenstoff-Atome enthält, so sind auch 10 solcher Bindungen disponibel, die, so lange sie keiner Störung ausgesetzt sind, sich gegenseitig absättigen.

Wenn man nun die Erlenmeyer-Graebe'sche und z. B. die Claus'sche Formel betrachtet, so wird man einsehen, dass nach der ersteren Formel das Naphtalin infolge der fünf vorhandenen Äthylen-Gruppen (CH = CH), analog den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe, der Auflösung

[1]) Schultz. Steinkohlentheer. 2. Aufl. S. 722.
[2]) Ber. XX. 2302.

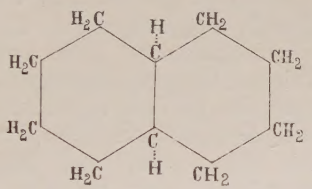
der doppelten Bindungen weit zugänglicher sein muss, als nach der Claus'schen Formel, welche mit Ausnahme einer einzigen doppelten Bindung, nur einfache enthält, was eine grössere Stabilität derselben zufolge hätte.

Thatsächlich sprechen viele Momente zu Gunsten der Erlenmeyer-Graebe'schen Formel, und zwar ausser den meisten synthetischen Bildungsweisen des Naphtalins, das Verhalten desselben und seiner Derivate zu nasc. Wasserstoff und den Halogenen:

So ist das Naphtalin, viel leichter als das Benzol, befähigt, mit diesen Elementen Additionsprodukte zu liefern, ein Verhalten, welches sich am besten durch Annahme von doppelten Bindungen erklären lässt:

Die ersten zwei oder vier Wasserstoff-Atome werden vom Naphtalin leicht aufgenommen, und es entsteht ein Naphtalindihydrür $C_{10}H_{10}$ und ein Naphtalintetrahydrür $C_{10}H_{12}$.

Durch intensive Einwirkung von nasc. Wasserstoff lässt sich auch der zweite Benzolkern reduzieren, so dass schliesslich ein Naphtalindekahydrür $C_{10}H_8H_{10}$ entsteht:



Dieser Kohlenwasserstoff ist, im Gegensatz zu den wasserstoff-ärmeren Additionsprodukten (Naphtalin-Di- bis Octohydrür) nicht mehr befähigt, Wasserstoff- und Halogen-Atome additiv aufzunehmen, ein Beweis, dass derselbe keine freien Affinitäten mehr enthält. Die zehn disponiblen Valenzen sind durch Aufnahme von zehn H-Atomen gesättigt.

Auch durch neuere Untersuchungen über das Brechungsvermögen[1]) ist mit grosser Wahrscheinlichkeit erwiesen worden, dass das Naphtalin fünf Doppelt-Bindungen enthält: Dieser Schluss beruht auf dem optischen Verhalten der ungesättigten Verbindungen, als welche man das Benzol und Naphtalin ihrer Additionsfähigkeit wegen betrachten kann, indem die doppelt gebundenen Kohlenstoff-Atome (C = C) ein grösseres Brechungsvermögen besitzen.

Um die Konstitution der ringförmig geschlossenen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Naphtalin, Anthracen u. a.) oder der Derivate derselben auch auf chemischem Wege genauer festzustellen, ist man seit einiger Zeit bestrebt gewesen, durch geeignete Prozesse die doppelten Bindungen zwischen den Kohlenstoff-Atomen in einfache aufzulösen, um auf

[1]) Ber. XX. 2288.

diese Weise die erhaltenen Produkte mit der Ausgangssubstanz zu vergleichen und event. Schlüsse auf den Bau der letzteren zu ziehen.

Die Auflösung der doppelten Bindungen in einfache geht, wie erwähnt, vorzugsweise durch Anlagerung oder Addition von Halogenen oder Wasserstoff in st. nasc. von statten: Letzeren Vorgang nennt man Reduktions- oder Hydrierungsprozess.

Je nach der Energie der Einwirkung von nasc. Wasserstoff, resultieren Reduktionsprodukte, in denen die Äthylen-Bindungen nur zum Teil, oder sämmtlich aufgelöst sind.

Im ersteren Falle resultieren Kohlenwasserstoffe oder Derivate derselben mit sogenannten „partiell reduzierten" Kohlenstoff-Ringen; im zweiten solche mit vollständig reduzierten, oder kurzweg „reduzierten" Ringen.

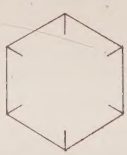
So hatten z. B. die Arbeiten[1]) v. Baeyers über die Hydrophtalsäuren vornehmlich den Zweck, die Beziehungen zwischen den Derivaten des normalen und des reduzierten Benzolrings zu erforschen.

Den intakten, normalen Benzolkern $C_6 H_6$ bezeichnet Baeyer als „tertiären", denjenigen in $C_6 H_6 H_6$ (Hexamethylen) als eine „sekundären" oder vollständig reduzierten Benzolring (kleine Doppeltbindungen).

Dazwischen liegen die partiell reduzierten Benzolringe mit einer oder zwei Doppeltbindungen. Dieselben sind imstande, ebenso wie die partiell red. Naphtalin-Verbindungen, noch Wasserstoff- oder Halogen-Atome additiv aufzunehmen, bis die Sättigungsstufe erreicht ist.

Die partiell reduzierten Kohlenwasserstoffe des Benzols, Naphtalins u. a., gleichen also hierin den Olefinen. Die sekundären Produkte, wie das Dekahydronaphtalin, Hexahydrophtalsäure zeigen dagegen den Charakter der Paraffine, indem sie sich wie gesättigte Verbindungen verhalten.

Die erwähnten Studien über die Hydrophtalsäuren führten Baeyer zur Aufstellung der sogenannten „centrischen" Formel für das Benzol:

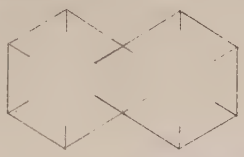


Die nach dem Innern des Moleküls gerichteten Affinitäten werden mit dem Namen der „centrischen" oder „potenziellen" Valenzen der Kohlenstoff-Atome bezeichnet.

---

[1]) Ann. Chem. 245,103 u. 251,257.

Bamberger ist durch sehr umfangreiche Studien über Naphtalin-Derivate zu einer für das Naphtalin analogen „centrischen“ Formel gelangt [1]).



Man muss sich die centrischen Valenzen nach Bamberger gewissermassen als richtende Kräfte, etwa wie magnetische Anziehungen denken.

Letzterer Forscher bestreitet die Präexistenz von Benzolringen im Naphtalin, wodurch sich seine Konstitutionsformel wesentlich von den bis dahin aufgestellten unterscheidet.

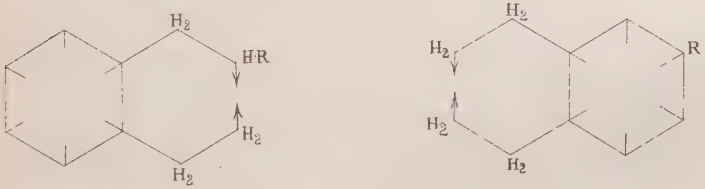
Die Ergebnisse, die zur Aufstellung der „centrischen“ Naphtalin-Formel geführt haben, sind etwa die folgenden:

Die zahlreichen Naphtalin-Derivate, welche dem Einflusse von metallischem Natrium und Amylalkohol ausgesetzt wurden, nahmen vier Wasserstoff-Atome asymmetrisch auf, d. h. die vier Addenden suchten eins von den beiden Kohlenstoff-Systemen auf. Eine Verteilung auf beide Systeme ist bis jetzt nicht beobachtet worden.

Die Reduktionsprodukte sind verschieden, je nachdem das mit dem Substituenten behaftete, oder das andere Kohlenstoff-System die vier H-Atome aufnimmt:

Im ersteren Falle haben wir es mit einer „alicyclischen“ Hydrierung zu thun, wobei Abkömmlinge mit aliphatischen Eigenschaften entstehen.

Im anderen Falle ist die Hydrierung „aromatisch“. Die resultierenden Produkte zeigen dieselben Eigenschaften, wie die Ausgangssubstanz:



Als prägnanteste Repräsentanten dieser beiden Arten der Reduktion erscheinen die Naphtylamine:

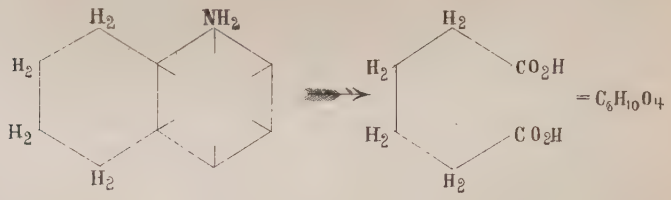
Das aromatische Tetrahydro-α-naphtylamin ist dem α-Naphtylamin sehr ähnlich, also z. B. diazotierbar. Das

[1]) Ber. XXII, 767.

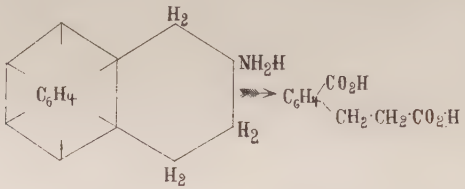
alicyclische Tetrahydro-β-naphtylamin hat dagegen die Eigenschaften des β-Naphtylamins verloren. Es gleicht vielmehr einem Amin der Fettreihe, wird also von Salpetriger Säure nicht diazotiert, sondern in ein beständiges Nitrit übergeführt.

Die Konstitution[1]) dieser beiden Tetrahydronaphtylamine ist genau festgestellt worden, und zwar durch Oxydation mit Permanganat:

Die α-Verbindung liefert hierbei Adipinsäure:



Bei der Oxydation der β-Isomeren entsteht o-Carbohydrozimmtsäure.



Binuclear substituierte Naphtalin-Derivate zeigen nach der Reduktion gemischte Eigenschaften. Es äussert sich in ihnen zugleich der Methan und der Benzol-Charakter.

Dass die Naphtalin-Derivate erst durch Aufnahme von vier Wasserstoff-Atomen die Eigenschaften von Benzol-Abkömmlingen erlangen, zeigt sich in dem Verhalten folgender Hydroprodukte:

Das aromatische Tetrahydro-α-naphtylamin ist dem Anilin verwandter, als das α-Naphtylamin. Diese Behauptung stellt Bamberger durch seine vergleichende Untersuchungen der Derivate des nichthydrierten Naphtalins einerseits und der Derivate des hydrierten Naphtalins und des Benzols andererseits auf:

So sind die Paradiamine, z. B. das Phenylendiamin, befähigt, in Indamine, Saffranine und Thionine überzugehen.

Das Paradiamin des Naphtalins ist dagegen zu diesen Farbstoffbildungen nicht in gleicher Weise befähigt, welche Eigenschaft erst durch Aufnahme von vier H-Atomen in den stickstofffreien Kern erworben wird. Dadurch wird also bewiesen, dass der aromatische Charakter des nichthydrierten

[1]) Ber. XX, 2915. XXI, 847, 1112, 1786, 1892. XXII, 625, 767.

Systems nicht nur nicht vermindert, sondern sogar erhöht wird, dass also das Produkt einkernigen Benzolderivaten nach der Hydrierung noch mehr ähnelt.

Wie die specifischen Eigenschaften der Benzolderivate bei Naphtalin-Derivaten hervortreten, ebenso lässt sich auch beweisen, dass aus gleicher Ursache die specifischen Reaktionen der Naphtalin-Abkömmlinge verloren gehen:

So haben Liebermann und Hagen gezeigt, dass beim Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol auf 150° die Naphtole alkyliert werden, eine Reaktion, bei welcher das Phenol und die Derivate desselben, mit Ausnahme des Phloroglucins, eine Veränderung nicht erleiden.

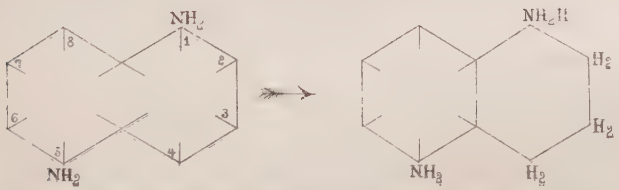
Diese Eigenschaft büssen jedoch die beiden Naphtole ein, wenn die vier H-Atome den Hydroxyl-freien Kern aufsuchen: die beiden arom. Tetrahydronaphtole verhalten sich wie das Phenol.

Eine weitere, sehr charakteristische Reaktion der Naphtalinreihe ist von Graebe in dem Verhalten der beiden Naphtole zu Schwefelsäure gefunden worden; dieselbe giebt in der Hitze, bei mässiger Verdünnung die alkaliunlöslichen Naphtyläther, während das Phenol unter denselben Bedingungen nicht in Phenyläther übergeht.

Auch in dieser Beziehung geht die Reaktionsfähigkeit der beiden Naphtole durch die Hydrierung verloren, indem das arom. α-Tetrahydronaphtol sich gegen heisse Schwefelsäure ebenso wie das Phenol verhält.

Die eben erwähnten Beispiele beziehen sich auf die „aromatische“ Hydrierung.

Um zu beweisen, dass bei der „alicyclischen“ Hydrierung dasselbe gilt, stellt Bamberger die binucleaer substituierte Base, das 1,5 Naphtylendiamin als Beispiel auf:

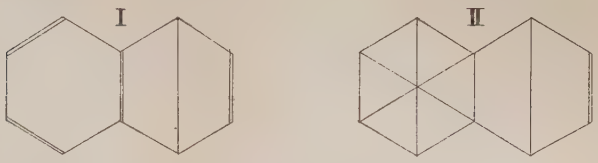


Diese Base wird bei mehrstündiger Einwirkung von salpetriger Säure teilweise in einen Amidoazo-Farbstoff übergeführt. Nach der Hydrierung entsteht keine Spur von Farbstoff.

Als Folgerung der eben erwähnten Punkte lässt sich folgender Satz aufstellen:

Im Naphtalin und denjenigen Derivaten, in welchen die Kohlenstoff-Atome mit nur einwertigen Radikalen verbunden sind, existieren zwei Kohlenstoff-Systeme, von welchen das eine kein Benzolring ist, zu einem solchen aber wird, wenn das andere System vier H-Atome additiv aufnimmt.

Mit diesem Satze liessen sich nach Bamberger von den erwähnten vier Formeln, welche die Konstitution des Naphtalins ausdrücken, nur die von Wreden[I] und Claus[II] in Einklang bringen:



Unter Zugrundelegung der Formel von Claus bestände der Hydrierungs-Vorgang in dem Eintritt der vier H-Atome in das Kohlenstoff-System, welcher die drei Para-Bindungen enthält. Die infolge dessen freigewordenen Valenzen befriedigen ihr Sättigungsbestreben, indem sie zwei Valenzen des bei der Reduktion unbeteiligten Kohlenstoff-Systems anziehen.

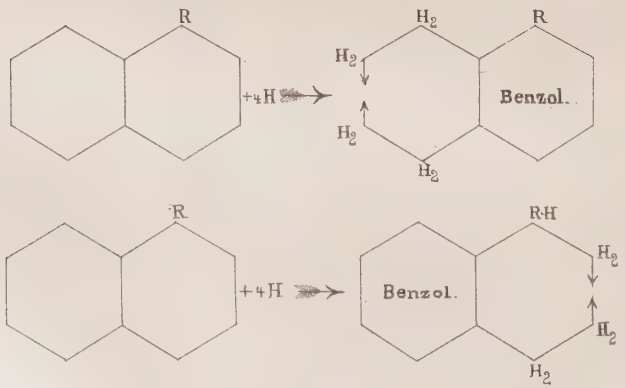
Die Claus'sche Formel entspricht jedoch nach Bamberger nicht der Thatsache, dass dem Eintritt von additionellen H-Atomen in Naphtalin-Derivate mit der Zahl 4 eine (erste) Grenze gesetzt ist.

Vor allem aber widerspricht die Annahme eines präexistierenden Benzolrings im Naphtalin dem Umstand, dass einkernige Basen oder Phenole im Gegensatz zu den mehrkernigen, der Wasserstoff-Addition sehr schwer zugänglich sind, z. B. das Anilin, Diphenylamin, Phenol und Carvacrol.

Der Reduktions-Vorgang liesse sich also auf folgende Weise ausdrücken:

Tetrahydro-Produkte des Naphtalins und seiner Derivate verhalten sich wie Benzol-Abkömmlinge mit aliphatischen Seitenketten.

Der hydrierte Teil wird zum Träger der aliphatischen, der nicht hydrierte zum Träger der „aromatischen" oder der Benzol-Funktionen:



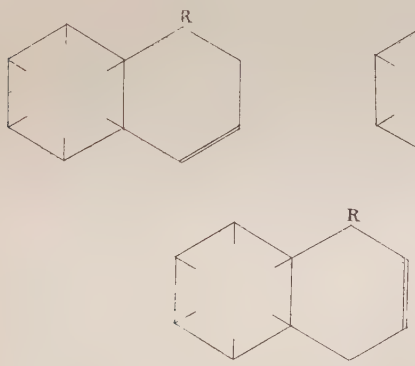
Diese Beobachtung ist indessen nicht neu. Schon Baeyer fand beim Studium der Hydrophtalsäuren und Liebermann bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, dass ringförmig geschlossene Systeme durch erschöpfende Hydrierung, also durch Auflösung doppelter Bindungen den Charakter kettenförmig angeordneter Kohlenstoff-Moleküle annehmen.

Nach Bamberger erklärt also die „centrische" Formel des Naphtalins folgende vier Punkte:

1. Die Symmetrie des Naphtalins.
2. Das Nichtvorhandensein von Benzolringen.
3. Die mit der Aufnahme von vier H-Atomen bestehende erste Grenze.
4. Die aliphatischen Eigenschaften des hydrierten, die Benzolfunktionen des unbeteiligten C-Systems.

Die Addition von vier Radicalen erzeugt im Naphtalin eine Gleichgewichtsstörung der centrischen Valenzen, und erst durch den hervorgerufenen Ringschluss entsteht ein Benzolsystem mit aliphatischen Seitenketten.

Eine ähnliche Störung kann jedoch auch durch Aufnahme von zwei Radicalen hervorgerufen werden:



Zum Thema der vorliegenden Arbeit.

Die vorliegende Arbeit über die Hydronaphtoësäuren habe ich im Anschluss an diejenigen von Prof. Liebermann[1]), Spiegel und Lucas[2]) über die Hydrierung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe begonnen.

Die zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe, wie das Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und andere, ergaben den Genannten bei intensiver Wasserstoff-Zufuhr vermittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei hoher Temperatur, neben anderen Reduktionsstufen, die relativ leichte Bildung von Perhydrüren, d. h. vollständig mit Wasserstoff gesättigter Verbindungen. Die Reduktionsprodukte verhielten sich in den niederen Stufen wie Olefine, in der höchsten Stufe (wie dem Naphtalindekahydrür) wie Paraffine.

Das Vorkommen einiger dieser Perhydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie des Benzols und seiner Homologen ist in den verschiedenen Erdölsorten[3]) nachgewiesen worden.

Diese Erdöle, die man auch unter dem Namen des Petroleums oder der Naphtha zusammenfasst, enthalten ausser diesen Perhydrüren der aromatischen Kohlenwasserstoffe, noch eigentümlich zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe, die unter dem Namen der Naphtene zusammengefasst werden und welche man als zum Teil mit den Hydrierungsstufen des Naphtalins in Beziehung stehend annimmt. Auch Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, sowie das Napthalindihydrür (Berthelot) sind aufgefunden worden.

Daneben enthält die Naphta noch eigentümliche Säuren, die sogenannten Petrolsäuren, welche offenbar mit den Naphtenen in Beziehung stehen, und von denen man daher vermuten konnte, dass sie möglicherweise Carbonsäuren der Hydrüre des Naphtalins seien.

Um also event. nachweisen zu können, woraus die Petrolsäuren bestehen, schien es angebracht, die Säuren der complizierteren Kohlenwasserstoffe, zunächst der Einfachheit wegen die Monocarbonsäuren des Naphtalins, die Naphtoësäuren, durch energische Wasserstoff-Zufuhr in die Perhydrosäuren überzuführen, um sie dann mit den Petrolsäuren zu vergleichen.

Von diesen Gesichtspunkten aus veranlasste mich Herr Prof. Liebermann freundlichst, die weitgehende Reduktion

[1]) Ber. XXII, 135, 779.
[2]) Ber. XXI, 2510.
[3]) Ber. XX, 595 u. Ann. 234,89.

der Naphtoësäuren mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu untersuchen.

Bei der Einwirkung dieser Agentien auf die Naphtoësäuren stellten sich indes bald Schwierigkeiten heraus, sobald man über die niedrigen Hydrierungen hinaus zu gelangen versuchte.

Bei höherer Temperatur trat nämlich alsbald Kohlensäure-Abspaltung ein, welche dann natürlich die Absicht, in der die Versuche unternommen wurden, höher hydrierte Carbonsäuren zu erhalten, vereiteln musste.

Später wurde daher die Reduktion durch Natriumamalgam oder Natrium und Alkohol in der Hoffnung vorgenommen, dass wenn erst einer der Kerne der Naphtoësäure aus der aromatischen in die aliphatische Form verwandelt wäre, nun die Verbindung einen mehr Paraffinähnlichen Charakter annehmen und das Fortschreiten zu den höheren Reduktionsstufen ohne Kohlensäure-Abspaltung gestatten würde.

Über die Reduktionsmittel.

Wenn man die Arbeiten von Liebermann über die Perhydrüre der höheren Kohlenwasserstoffe, die von Bamberger über hydrierte Naphtalin-Derivate und endlich die von Baeyer über die Hydrophtalsäuren ins Auge fasst, so ersieht man, dass diese Forscher vorzugsweise drei Reduktionsmittel zur Anwendung brachten, wobei die Hydrierungsstufen je nach dem angewandten Reduktionsmittel und dem Einleiten des Prozesses verschieden waren:

1. Um zu den Perhydrüren zu gelangen, wurde, wie bereits erwähnt, Jodwasserstoffsäure und Phosphor benutzt. — Dieses Reduktionsmittel ist das am meisten energische. — Beide Kohlenstoff-Systeme des Naphtalins beteiligen sich an der Reduktion.
2. Bei Zuhülfenahme der zweiten Reduktionsmethode, metl. Natrium und Amylalkohol, wird nur ein Benzolring des Naphtalins angegriffen. Es resultierten stets Tetrahydroadditionsprodukte. Indessen hat diese Methode ausser der bequemen Handhabung auch noch dies für sich, dass bei Anwendung derselben auf die verschiedensten Naphtalin-Derivate gewöhnlich eine Reduktionsart, die „alicyclische“ oder die „aromatische“ die bevorzugtere oder die ausschliesslich vorherrschende ist:

   So wird das α-Naphtylamin durchweg „aromatisch“ reduziert. Das β-Naphtylamin erleidet vorzugsweise eine „alicyclische“ Hydrierung. Nur etwa 3 % der Base werden in das „aromatische“ Hydroprodukt über-

geführt. Aus dem β-Dimethylnaphtylamin resultiert fast vorzugsweise das „aromatische" Tetrahydroprodukt.

Es war demnach ein Mittel gegeben, zu entscheiden, ob ein Erfahrungssatz aus der Fettreihe, dass nämlich positive Radicale den Eintritt der Wasserstoff-Atome erschweren, negative dagegen denselben begünstigen, hier Anwendung findet. Es scheint, dass der Inhalt dieses Satzes hier nicht immer zur Geltung kommt, da z. B. vor der Hand nicht ersichtlich ist, warum das β-Naphtylamin vorzugsweise „alicyclisch" reduziert wird, das positive Radical (NH_2) dem Eintritt der Wasserstoff-Atome keinen Widerstand leistet, sodass dieselben den Amid-tragenden Ring besetzen.

3. Das letzte hier in Betracht gezogene Reduktionsmittel, das Natriumamalgam, ist zwar auch, ebenso wie die Jodwasserstoffsäure, seit Jahrzehnten für Hydrierungen angewandt worden, aber die Ausführung der Reduktion mit Hülfe des Natriumamalgams ist v. Baeyer bei den Hydrophtalsäuren verschiedenen Modifikationen unterworfen worden.

Die hierbei erhaltenen Säuren waren Di- und Tetraadditionsprodukte, je nachdem die Operation in der Kälte oder Wärme vorgenommen wurde. Als Lösungsmittel für die zu hydrierende Säure wurde stets Alkali in Anwendung gebracht, wobei in kalter Lösung verschiedene isomere Dihydrosäuren erhalten wurden, je nachdem die Reaktion in schwach- oder stark-alkalischer Lösung stattfand.

Diese Hydrierungsmethode hat wiederum den Vorzug, dass man imstande ist, die Reduktionsstufen von unten aufzubauen und den Zusammenhang der Isomeren unter einander zu erkennen.

Bildung und Darstellung der Naphtoësäuren.

I. α-Naphtoësäure.

Die α-Naphtoësäure bildet sich nach den meisten synthetischen Methoden der arom. Carbonsäuren.

Von diesen Bildungsweisen seien folgende mit Bezug auf ihre Anwendbarkeit für die Darstellung der Säure erwähnt:

Die α-Naphtoësäure wurde von Merz[1]) durch Verseifen des α-Naphtonitrils mit Alkali gewonnen, ein Ver-

[1]) Ber. XV., 3065 u. XVI., 630, 1547.

fahren, welches auch für die Darstellung der Säure dient.[1])

$$C_{10}H_7CN + 2H_2O = C_{10}H_7 . CO_2H + NH_3.$$

Bei Anwendung von anderen Verseifungsmitteln bleibt die Ausbeute an Naphtoësäure weit unter der theorischen zurück. Nimmt man z. B. konztr. Schwefelsäure[2]), so geht etwa 50% in lösliche Sulfosäure über.

Die α-Naphtoësäure bildet sich ferner beim Schmelzen von naphtalinsulfosaurem Natrium mit Natriumformiat:[3]).

$$C_{10}H_7SO_3Na + HCOONa = C_{10}H_7CO_2H + NaHSO_3.$$

Diese Bildungsweise eignet sich nicht zur Darstellung, ebenso nicht die Bildung der Säure in Form ihres Aethylesters beim Erhitzen von α-Bromnaphtalin[4]) und Chlorkohlensäureester mit 1%tigem Natriumamalgam auf 105-110°:

$$C_{10}H_7Br + Cl . CO_2(C_2H_5) + 2Na =$$
$$C_{10}H_7 . CO_2(C_2H_5) + NaBr + NaCl.$$

Eine bessere Ausbeute erhält man bei Anwendung des α-Naphtylamins, welches nach der Sandmeyer'schen Methode in die Carbonsäure übergeführt wird.

Die Gatterman'sche Synthese der arom. Carbonsäuren dürfte wohl die geeignetste Methode für die Darstellung der α-Naphtoësäure sein.[5]).

Diese Synthese beruht auf der Einwirkung von Carbaminchlorid $CO(NH_2)Cl$ auf die arom. Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei das Säureamid entsteht:

$$C_{10}H_8 + ClCO(NH_2) = C_{10}H_7CO(NH_2) + HCl.$$

Darstellung der α-Naphtoësäure.

I. Aus dem Nitril.

Das erforderliche α-Naphtonitril wird am besten durch Destillation eines Gemenges von 2 Teilen entwässertem gelbem Blutlaugensalz mit 3 Teilen α-naphtalinsulfosaurem Natrium aus eisernen Röhren oder flachen kupfernen Retorten gewonnen. Das Destillat wird mit Wasser gereinigt und fractioniert:

$$C_{10}H_7SO_3Na + KCN = C_{10}H_7CN + KNaSO_3.$$

---

[1]) Merz, Zeitschr. f. Chemie N. F. 4,38.
[2]) Ber. XX, 237.
[3]) Ann. 156, 156. 265. Ber. III, 363.
[4]) Eghis, Comptes rend. 69, 360. Ztschf. f. Ch. N. F. 5, 630.
[5]) Ann. 244,29 u. Ber. XX, 858.

Hat man ein Gemenge von α- u. β-naphtalinsulfosaurem Natrium genommen, so können die beiden Nitrile durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol von einander getrennt werden, indem das β-Naphtonitril schwer löslich ist[1]).

Das α-Naphtonitril wird am zweckmässigsten durch Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 160° verseift. Auf 12 g Nitril werden 7,5 g Natriumhydrat und 55 cem. 90 %tigen Alkohols angewandt[2]) u. [3]). Ohne dass ein Zerspringen der Röhren zu befürchten ist, geht die Verseifung fast quantitativ von statten. Die Röhren enthalten nach dem Erkalten einen Kristallbrei von α-naphtoësaurem Natrium, welcher sich fast vollständig in Wasser löst. Die aus dem Filtrat auf Zusatz von verd. Schwefelsäure gefällte α-Naphtoësäure wird mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

II. Darstellung aus Harnstoffchlorid und Naphtalin.

Das erforderliche Phosgengas, $COCl_2$ gewinnt man am leichtesten durch Leiten von Kohlenoxyd-Gas und Chlor über gepulverte Knochenkohle unter Abkühlen (Paterno).

Lässt man das entstandene Phosgengas, nachdem es zur Befreiung von überschüssigem Chlor über erwärmtes Antimon geleitet wird, auf Salmiak einwirken, so verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$NH_3\,HCl + COCl_2 = CO\,{}^{Cl}_{NH_2} + 2\,HCl.$$

Es entsteht Harnstoffchlorid in derben Nadeln, welche bei 50° schmelzen.

In das Gemenge von Naphtalin und Harnstoffchlorid trägt man nun allmählig Aluminiumchlorid ein, und zerlegt, nach beendeter Reaktion, die Aluminium-Verbindungen mit Wasser. Man erhält auf diese Weise eine recht gute Ausbeute von α-Naphtoësäureamid, welches, kurze Zeit mit konztr. wässriger Kalilauge gekocht, quantitativ in die Carbonsäure übergeht.

β-Naphtoësäure.

Diese Isomere bildet sich bei der Oxydation von β-Methylnaphtalin oder β-Naphtylchlorid od Bromid[4]) u. [5]).

Analog der α-Isomeren bildet sie sich ferner beim Erhitzen von β-naphtalinsulfosaurem Natrium mit Natriumformiat[6]).

---

[1]) Welkow, Ber. II, 407.
[2]) Merz, Zeitschr. f. Chemie 4,33.
[3]) Ber. XX, 237.
[4]) Ciamician, Ber. XI, 272.
[5]) Schulze, Ber. XVII, 1527.
[6]) Reverdin et Noetling. Const. de la naphtaline, 1888, 39.

Beide Bildungsweisen eignen sich jedoch nicht zur Darstellung der Säure.

Die β-Naphtoësäure wird vielmehr ebenfalls aus dem Nitril dargestellt. Die Gewinnung des β-Naphtonitrils ist ganz analog der des α-Nitrils.

Es genügt das fraktionierte Nitril etwa drei Tage lang mit alkoholischer Kalilauge zu kochen, bis sämmtlicher Stickstoff als Ammoniak entwichen ist.

Historisches über Hydronaphtoësäuren.

Man begegnet in der Literatur zwei Hydronaphtoësäuren:

Eine derselben ist von Pechmann[1]) dargestellt und mit dem Namen einer „Dihydronaphtoësäure" bezeichnet worden.

Diese Säure entsteht durch gelindes Erwärmen von Benzylacetessigester mit etwa der sechsfachen Menge concentr. Schwefelsäure, der man einige Tropfen Wasser zugefügt hat.

$$CH_3 . CO . CH(C_7 H_7) . CO_2 H - H_2 O = C_{11} H_{10} O_2.$$

Die Säure, die bei 200° schmilzt, liefert bei längerem Sieden, besser beim Glühen mit Natronkalk einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10} H_{10}$, den Pechmann als Dihydronaphtalin auffasst. Der Siedepunkt dieser Verbindung liegt bei 201°. Den Siedepunkt des Dihydronaphtalins giebt Bamberger auf 211° an.

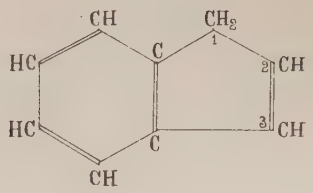
Die Säure von Pechmann liefert bei der Oxydation Phtalsäure. Brom gegenüber verhält sie sich wie eine ungesättigte Säure der Fettreihe, indem sie 1 Mol. Brom additiv aufnimmt. Unter der Einwirkung von Natriumamalgam entsteht eine um zwei Wasserstoff-Atome reichere Säure.

Dieses Verhalten der Säure bewog Pechmann, dieselbe mit dem Namen einer „Dihydronaphtoësäure" zu bezeichnen.

Diese Auffassung ist jedoch von Roser[2]) in Frage gestellt worden, indem er die Säure nicht vom Naphtalin, sondern von einem Kohlenwasserstoff, $C_9 H_8$, den Indonaphten od. Inden ableitet. Dieser Kohlenwasserstoff ist in seiner Konstitution dem Naphtalin sehr ähnlich. Man denkt sich ihn aus einem sechs- und einem fünfgliedrigen

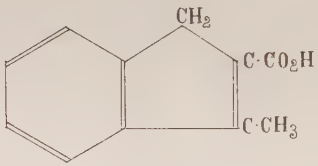
[1]) Ber. XVI, 576.
[2]) Ber. XX, 1574 u. Ann. 247, 157.

Ringe so zusammengesetzt, dass die beiden Kerne 2 C-Atome gemeinsam haben:

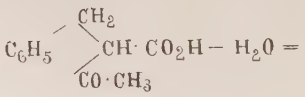


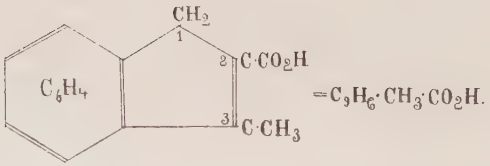
Die C-Atome im fünfgliedrigen Ringe sind mit 1, 2, 3 bezeichnet worden, und zwar so, dass man bei der CH_2-Gruppe zu zählen beginnt:

Der Dihydronaphtoësäure v. Pechmann käme demnach folgende Konstitution zu:



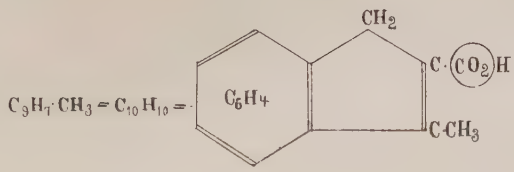
Dass dieser Säure in der That diese Struktur zukommt, geht aus ihrer Bildungsweise aus Benzylacetessigester durch Austritt von 1 Mol. Wasser ganz ungezwungen hervor;





Die vermeintliche Dihydronaphtoësäure von Pechmann wäre also als eine „3-Methylinden-2-carbonsäure“ aufzufassen.

Dieselbe ist ein Derivat des bis jetzt noch nicht dargestellten Kohlenwasserstoffs, C_9H_8, von welchem sich jedoch eine Anzahl wohl charakterisierter Verbindungen ableitet. Demgemäss wäre das Dihydronaphtalin v. Pechmann ein Methylindonaphten:



Schon der Schmelzpunkt (200°) der Pechmann'schen Säure entspricht nicht der Regel, dass partiell hydrierte Säuren gewöhnlich niedriger schmelzen, als die Ausgangssäure.

Die zweite Säure, die arom. Tetrahydro-α-naphtoësäure ist von Bamberger [1]) gelegentlich der Charakteristik des arom. Tetrahydro-α-naphtylamins beschrieben worden.

Im folgenden wird von dieser Säure noch die Rede sein.

Experimenteller Teil.

Anschliessend an die Arbeiten von Prof. Liebermann [2]), Spiegel und Lucas [3]) über die Hydrierung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, wurden auch die Naphtoësäuren einer systematischen Behandlung mit demselben energischen Reduktionsmittel, Jodwasserstoffsäure und amorph. Phosphor unterworfen:

Zu dem Zwecke wurde 1 g Naphtoësäure mit 1 g roten Phosphors und etwa 10 – 15 g Jodwasserstoffsäure, vom spec. Gewicht 1,7, mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit Wasser verdünnt und filtriert.

Der mit Wasser ausgewaschene und mit Äther ausgezogene Filterinhalt hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine kristallinische Masse, die sich als un-

---

[1]) Ber. 630.
[2]) Ber. XXII, 135, 779.
[3]) Ber. XXI, 2510.

veränderte Naphtoësäure erwies, wie aus dem Schmelzpunkt (α: 160°; β: 183°) und dem Verhalten zu Permanganat, von dem die Säuren erst nach längerem Stehen angegriffen werden, hervorging.

In das mit Äther ausgeschüttelte Filtrat war nichts übergegangen.

Dieser erfolglose Versuch wurde in der Weise modifiziert, dass die Naphtoësäuren in einer reaktionsfähigeren Form, also in Lösung, mit denselben Reagenzien behandelt wurden:

Zu dem Zwecke wurde 1 g der Säure, in Eisessig gelöst, mit 1 g roten Phosphors und etwa 5 ccm Eisessig, welcher bei 0° mit Jodwasserstoffsäure-Gas gesättigt war, in zugeschmolzenen Glasröhren auf 180° etwa 10 Stunden lang erhitzt. Der Röhreninhalt wurde alsdann mit wässriger Sodalösung aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und letzterer auf dem Wasserbade verjagt.

Auf Zusatz von verd. Schwefelsäure zu der alkalischen Flüssigkeit schied sich ein kristallinischer, weisser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Derselbe bestand in quantitativer Ausbeute aus unveränderter Naphtoësäure.

Um diese Versuche zu vervollständigen, wurden Gemische von 1 g fein gepulverter Säure, 1 g amorphen Phosphors und 5 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,7), in starkwandigen, zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° und darüber erhitzt. Beim Öffnen der erkalteten Röhren äusserte sich in denselben ein äusserst starker Druck. Der Inhalt, der aus einer durch d. Jod rötlich gefärbten, öligen Flüssigkeit bestand, wurde mit verdünnter, wässriger Sodalösung digeriert, und behufs Absonderung der Produkte von nicht säureartiger Natur, mit Äther extrahiert und letzterer verdunstet. Es hinterbleibt eine durch Jod rötlich gefärbte ölige Flüssigkeit, die jedoch keine Säure mehr war, da sie sich in Alkalien nicht löste.

Die mit Äther ausgeschüttelte alkalische Flüssigkeit enthielt noch wenig unveränderter Naphtoësäure.

Da das aus der alkalischen Lösung mit Äther ausgezogene ölige Produkt vermutlich ein Hydronaphtalin ist, so war die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die Naphtoësäuren in diesem Falle unter Kohlensäure-Abspaltung vor sich gegangen.

Durch diese Versuche war mithin dargethan, dass die Bemühungen, auf diese Weise, nämlich durch Jodwasserstoff und Phosphor, den Säuren kräftig Wasserstoff zuzuführen, erfolglos bleiben mussten, da bei niedrigen Temperaturen überhaupt keine Reaktion eintrat, bei erhöhter Temperatur dagegen unter Kohlensäure-Abspaltung, eine Reaktion, die der gestellten Aufgabe dieser Untersuchungen nicht entsprach.

Es wurden daher andere Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam oder Natrium und Alkohol in Anwendung gebracht, um event. auf diese Weise die niederen Hydrierungsstufen der Naphtoësäuren als intermediäre Produkte für die Darstellung der Perhydrosäuren anzuwenden.

Diese Annahme, auf die ich hier besonders Gewicht legen möchte, scheint um so mehr berechtigt zu sein, als Analoga aus der Literatur bekannt sind, dass die höchsten Hydrierungsstufen häufig erst durch Zuhülfenahme von Zwischenstufen der Reduktion dargestellt werden konnten: So entsteht die höchste Reduktionsstufe der Terephtalsäure, die Hexahydroterephtalsäure, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf eine Zwischenstufe der Hydrierung, die Di- oder Tetrahydroterephtalsäure.

Natriumamalgam, als gelinderes Reduktionsmittel, wurde zuerst benutzt, um zu prüfen, ob die Naphtoësäuren event. imstande wären, eine partielle Reduktion durch Aufnahme von zwei Wasserstoff-Atomen zu erleiden.

Aus den Arbeiten von Bamberger geht nämlich hervor, dass Abkömmlinge des Naphtalins bei Anwendung von Natrium und Amylalkohol gleich vier Wasserstoff-Atome aufnehmen, und da zu erwarten war, dass sich die Naphtoësäuren diesem Mittel gegenüber ebenso verhalten würden, wurde diese Hydrierungsmethode für später ins Auge gefasst.

Die Einwirkung von Natriumamalgam wurde auf die Naphtoësäuren zunächst in der Weise ausgeführt, welche Baeyer bei der Reduktion der Phtalsäure so gute Dienste erwiesen hatte.

Wie gesagt, sollten diese Hydroverbindungen, die sich nasc. Wasserstoff gegenüber reaktionsfähiger als die Naphtoësäuren verhalten konnten, benutzt werden, um mit Hülfe derselben event. zu den Perhydrosäuren zu gelangen

Aber schon bei Beginn der Versuche kamen so viele Eigentümlichkeiten der Reaktionsprodukte zum Vorschein, die aufs Lebhafteste an die von Baeyer bei den Hydrophtalsäuren gemachten Beobachtungen erinnerten, dass die Arbeit an diesen Anfangsstadien festgehalten worden ist.

Es stellte sich hierbei heraus, dass die Naphtoësäuren sich ausserordentlich leicht, schon in der Kälte hydrieren lassen, wobei sie zwei H-Atome unter dem Einflusse des Natriumamalgams aufnehmen

Auch ist eine gewisse Analogie mit den Hydrophtalsäuren hinsichtlich der Entstehungsweise der Isomeren, sowie des Übergangs der einen in die anderen zu beobachten.

α-Dihydronaphtoësäuren.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die in Soda gelöste α-Naphtoësäure resultierte stets ein nicht einheitlich schmelzendes Gemenge von Dihydronaphtoësäuren, welches beim Erhitzen in alkalischer Lösung immer einheitlicher wurde.

Man hatte es offenbar also mit der schon von Baeyer bei der Darstellung der Dihydrophtalsäuren beobachteten Thatsache zu thun, dass gleichzeitig isomere Hydrosäuren entstehen. Ihre gleichzeitige Bildung konnte möglicherweise, wie bei Baeyers Versuchen, so auch hier, darauf zurückzuführen sein, dass das sich während der Reaktion bildende freie Alkali eine Umlagerung der Dihydrosäuren verursacht.

Um also ein einheitliches Produkt zu gewinnen, wurde auf folgende Weise verfahren:

Stabile α-Dihydronaphtoësäure.

$C_{10}\ H_7\ H_2\ (CO_2\ H)$.

Behufs Darstellung dieser Säure wurden 5 g α-Naphtoësäure in der erforderlichen Menge wässriger Soda gelöst, mit ca. 200 g Wasser verdünnt und auf etwa 25—30° abgekühlt. Alsdann trägt man in die Lösung die 4 bis 6 fache Menge 3 %tigen Natriumamalgams in erbsengrossen Stücken ein, und überlässt die Reaktionsmasse der Selbsterwärmung.

Um die Reaktion zu beschleunigen, fügt man noch 5 ccm Natronlauge hinzu. Alsdann geht der Prozess ziemlich rasch unter lebhafter Wasserstoff-Entwickelung vor sich, eine Erscheinung, der wir schon bei der Darstellung der Hydrophtalsäuren begegnen.

So geht z. B. in wässriger Sodalösung die Entwickelung bei weitem nicht so rasch vor sich, als in verdünnter Natronlauge.

In etwa 20 Minuten war die Reaktion, die unter ziemlich bedeutender Temperatur-Erhöhung vor sich geht, beendet.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde vom Quecksilber abgegossen, mit verd. Schwefelsäure annähernd neutralisiert und behufs Entfernung etwa entstandener neutraler Produkte mit Äther ausgeschüttelt.

Nachdem der Äther auf dem Wasserbade verjagt war, wurde die Flüssigkeit filtriert und verd. Schwefelsäure im Überschuss zugesetzt: Hierbei entsteht ein kristallinischer Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen und auf porösen Thon gebracht wurde. Es ist zweckmässig, diesen Niederschlag noch einige Zeit mit verd. Natronlauge zu kochen, mit verd. Schwefelsäure zu fällen und aus verd. Alkohol

umzukristallisieren. Alsdann erhält man eine in dünnen weissen Nadeln kristallisierende Säure, die bei 112° schmilzt.

Die Analysenzahlen der lufttrocknen Substanz stimmten auf eine Dihydronaphtoësäure:

0,2432 g Substanz gaben
0,6750 g Kohlensäure und
0,1294 g Wasser.

Gefunden.		Ber. f. C_{11} H_{10} O_2.
75,74 %	C.	75,86 %
5,92 %	H.	5,75 %.

Die Säure, die auch aus heissen Lösungen kristallinisch ausfällt, ist in kaltem Wasser sehr wenig, erheblich mehr löslich in heissem Wasser. Leicht löslich in den üblichen Solventien.

Das Silber-Salz, ein flockiger, weisser Niederschlag, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Das Barium- und das Calcium-Salz sind in heissem Wasser leicht löslich. Das Kupfersalz, ein blaugrüner Niederschlag, ist in heissem Wasser sehr schwer löslich.

Das Blei-Salz, ein flockiger, weisser Niederschlag, ballt sich beim Kochen harzig zusammen.

Die wässrige Lösung des Ammonium-Salzes scheidet beim Einengen die freie Säure ab.

Fügt man zu der konztr. Lösung dieses Salzes Quecksilberchlorid-Lösung, so ist, namentlich beim Erwärmen, Naphtalin-Geruch wahrzunehmen.

Permanganat greift die Säure sofort in der Kälte an.

Dibromid der stab. α-Dihydronaphtoësäure:

C_{10} H_7 H_2 Br_2 (CO_2H).

1 g der stabilen Dihydrosäure wurden in 20 g Schwefelkohlenstoff gelöst und Brom (1 g Brom in 6 g Schwefelkohlenstoff gelöst) allmählich unter Kühlen zugesetzt. Es tritt momentan Entfärbung unter schwacher Bromwasserstoffsäure-Entwicklung ein.

Das Brom-Produkt scheidet sich während der Reaktion als ein kristallinischer, weisser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

Das Produkt schmilzt bei 136° unter Zersetzung.

Die Brom-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0,3424 g Substanz ergaben
0,3788 g Bromsilber.

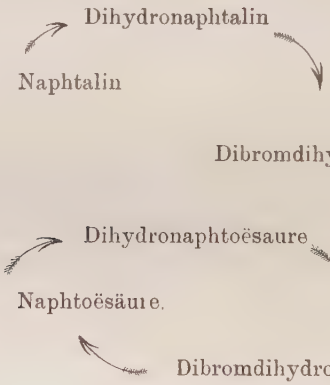
Gefunden.		Ber. f. C_{10} H_{10} $Br._2$ O_2
47,09 %	Br.	47,90 %.

Permanganat greift das Dibromid der stab. α-Dihydronaphtoësäure in der Kälte an. Mit Alkalien tritt in der Kälte, schneller jedoch beim Erwärmen mit wässrigem oder alkoholischem Alkali, eine Zersetzung ein.

Aus der kurze Zeit gekochten Lösung des Dibromids wurde mit verd. Schwefelsäure ein weisser Niederschlag gefällt, der mit Wasser ausgewaschen und in Soda gelöst wurde. Um event. noch unverändertes Dibromid zu zerstören, wurde die Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung mit einigen Tropfen Permanganat versetzt, mit schwefliger Säure entfärbt, und verd. Schwefelsäure im Überschuss zugesetzt, wobei sich ein kristallinischer, weisser Niederschlag bildete, der bromfrei war und sich als α-Naphtoësäure erwies, wie aus dem Schmelzpunkt und dem Verhalten zu Permanganat hervorging.

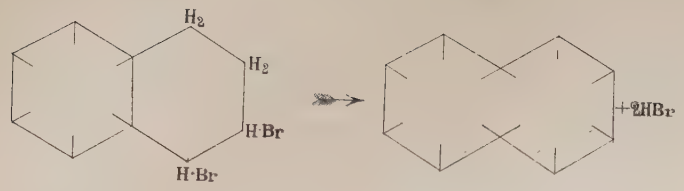
Dieses Verhalten des Dibromids ist ganz analog dem des Dibromdihydronaphtalins [1]), welches bei der Digestion mit alkoholischem Kali schon in der Kälte in Naphtalin und Bromwasserstoffsäure zerfällt:

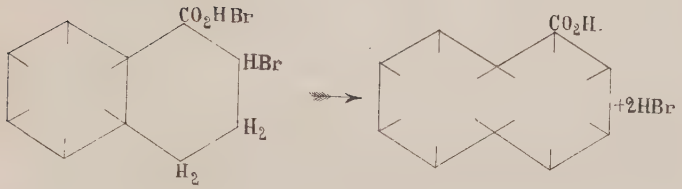
Wir haben es also mit zwei ganz analogen Kreisprozessen zu thun, deren Anfangs- und Endglied Naphtalin, resp. Naphtoësäure ist.



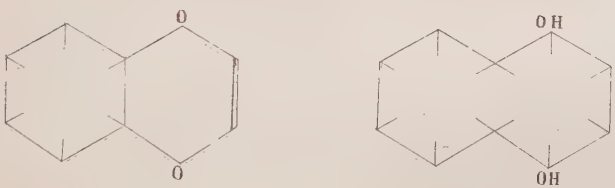
In diesen beiden Reaktionen zeigt sich, wenn man die Bezeichnungsweise Bambergers anwenden will, das Bestreben der „actuellen" Bindungen in die „potenziellen" überzugehen, oder, was dasselbe ist, das Bestreben der „dicentrischen" Ringschliessung.

[1]) Ber. XX, 1706 u. XVI, 1904.





Die leichte Überführung von Naphtochinon in Hydronaphtochinon muss demselben Bestreben der Ringschliessung zugeschrieben werden.



Die stabile α-Dihydronaphtoësäure entsteht aus der labilen α-Isomeren beim Kochen mit Alkali (siehe unten). Ebenso wie Brom, so verhält sie sich auch Natriumamalgam gegenüber wie eine ungesättigte Säure der Fettreihe, indem sie in alkalischer Lösung mit diesem Reduktionsmittel gekocht, unter Aufnahme von noch zwei Wasserstoff-Atomen in die alicyclische α-Tetrahydronaphtoësäure übergeht.

Durch Temperaturerhöhung und Nichtabstumpfung des freiwerdenden Alkalis gelang also die Darstellung eines einheitlichen Reduktionsprodukts der α-Naphtoësäure.

Es schien nun angebracht, zu untersuchen, ob beim Einschlagen des umgekehrten Weges, nämlich durch Temperaturerniedrigung und Neutralisation des event. Einflusses des Alkalis eine andere isomere Reduktionsstufe zu isolieren sei.

Entstand hierbei eine andere Säure, so war hiermit bewiesen, dass das Alkali in der That einen Einfluss ausübt. Um dies zu konstatieren, wurde die Einwirkung von Natriumamalgam auf die Säure unter folgenden Vorsichtsmassregeln eingeleitet.

Labile α-Dihydronaphtoësäure.

$C_{10}\ H_7\ H_2\ (CO_2H)$.

10 g α-Naphtoësäure wurden in der erforderlichen Menge wässriger Soda gelöst und mit 300 g Wasser verdünnt. In die auf 0° abgekühlte Lösung, die mit Kohlendioxyd-Gas gesättigt wird, trägt man dreiprozentiges Natriumamalgam ein, und sorgt dafür, dass während der Reaktion die Temperatur des Gemisches, welches andauernd geschüttelt, und durch welches Kohlendioxyd-Gas beständig geleitet wird, nicht über 5° steigt.

Um zu erkennen, wie weit die Reduktion vorgeschritten ist, kann man sich mit Vorteil der Permanganat-Probe bedienen. Zu einer Probe der Reaktionsflüssigkeit wird wässrige Kaliumpermanganat-Lösung tropfenweise bis zur bleibenden Rotfärbung zugesetzt, mit Schwefliger-Säure entfärbt und verd. Schwefelsäure im Überschuss zugesetzt.

Entsteht hierbei ein Niederschlag von α-Naphtoësäure, so ist die Reaktion noch nicht weit genug vorgeschritten.

Die Permanganat-Probe ist eine vorzügliche Methode [1]) v. Baeyers, um offene oder ringförmig geschlossene ungesättigte Säuren von offenen, sowie von den Carbonsäuren des Benzols, Naphtalins und ähnlichen Gebilden zu unterscheiden.

Es ist wichtig, den Zeitpunkt der vollständig erfolgten Hydrierung möglichst früh wahrzunehmen, weil bei längerer Einwirkung der alkalischen Lösung leicht eine Umlagerung der hydrierten Säure stattfinden kann. In etwa einer Stunde war die Reduktion von 10 g α-Naphtoësäure vollständig.

Die Reaktionsflüssigkeit wird vom Natriumamalgam abgegossen, mit verd. Schwefelsäure annähernd neutralisiert,

[1]) Ann. Chem. 245, 103.

filtriert und dann verd. Schwefelsäure zu dem eiskalten Filtrat im Ueberschuss zugesetzt. Es entsteht eine milchige Trübung, die jedoch bald, namentlich da man in der Kälte fällt, unter Abscheidung eines kristallinischen, weissen Niederschlags verschwindet. Nach einiger Zeit wird derselbe mit Hilfe der Saugpumpe gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Das Filtrat enthält nicht unerhebliche Mengen, etwa 15 % der Säure. Dieses wurde mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel verdunstet: Es scheidet sich eine harte weisse Kristallmasse aus.

Hat man während der Einwirkung des Natriumamalgams auf die α-Naphtoësäure die Reaktionsmasse nicht andauernd geschüttelt, so entsteht ein Gemenge von Isomeren, deren Trennung durch fractioniertes Umkristallisieren oder ähnliche Operationen nie vollständig gelingt, da die α-Dihydronaphtoësäuren in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse in Äther, Alkohol u. s. w. ein ziemlich gleiches Verhalten zeigen, und die labile Isomere ausserdem gegen Wärme empfindlich ist.

Beim ruhigen Stehenlassen des Reaktionsprodukts scheint demnach eine Erwärmung in der Nähe des Natriumamalgams stattzufinden, wodurch eine Umlagerung der labilen α-Dihydronaphtoësäure verursacht wird.

Wegen der grossen Beweglichkeit der beiden Wasserstoff-Atome in der lab. α-Dihydrosäure musste also jegliche Anwendung von Wärme unterbleiben, um eine Umlagerung oder Zersetzung dieser Isomeren zu verhüten.

Die mit verd. Schwefelsäure gefällte Säure wurde daher mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

Die Analysenzahlen der bei 76° schmelzenden Säure stimmten auf eine Dihydronaphtoësäure.

0,2138 g Substanz gaben
0,5927 g Kohlensäure und
0,1097 g Wasser.

Gefunden.		Ber. f. $C_{11}H_{10}O_2$.
75,60 %	C.	75,86 %
5,70 %	H.	5,75 %

Die lab. α-Dihydrosäure zeigt ein grosses Bestreben, aus Lösungen ölig auszufallen, wodurch sie sich von den stabilen Isomeren charakteristisch unterscheidet.

In kaltem Wasser ist dieselbe wenig löslich, in heissem Wasser, sowie in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Permanganat oxydiert die Säure sofort in der Kälte.

Bei der Destillation über erhitzten Natronkalk entsteht Naphtalin. Beim Kochen der Säure mit Wasser findet langsam eine Zersetzung statt, indem Naphtalin-Geruch auftritt.

Beim Kochen mit Alkali findet eine Umlagerung der Säure in die stabile Isomere statt:

Die Säure, welche ich wegen der Beweglichkeit der beiden Wasserstoff-Atome, entsprechend der Bezeichnungsweise v. Baeyers bei den Hydrophtalsäuren mit dem Namen einer „labilen“ α-Dihydronaphtoësäure bezeichnet habe, wurde mit verd. Natronlauge 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Die resultierende Säure, die aus verd. Alkohol umkristallisiert wurde, schmilzt bei 112°.

Die Analysenzahlen stimmten auf eine Dihydronaphtoësäure:

0,2002 g Substanz lieferten
0,5570 g Kohlensäure und
0,1072 g Wasser.

Gefunden.		Ber. f. $C_{11} H_{10} O_2$
75,78%	C.	74,86%
5,94%	H.	5,75%.

Die labile Dihydrosäure ist leichter löslich als die stab. Isomere; dasselbe gilt im allgemeinen auch von den Salzen.

Bemerkenswert ist das Verhalten der lab. Isomeren Natriumamalgam gegenüber, von dem sie in der Kälte nicht weiter reduziert wird.

Dieses Verhalten der Säure spricht dafür, dass die doppelte Bindung der Carboxyl-haltigen Kohlenstoff-Atome aufgelöst ist.

Wie sich diesem Reagenz gegenüber die Säure beim Kochen verhält, entzieht sich der Beobachtung, da ja die Säure, für sich mit Natronlauge gekocht, in die stabile α-Dihydrosäure übergeht, welche dann weiter zur „Alicyclischen α-Tetrahydrosäure reduziert wird.

Dibromid der lab. α-Dihydronaphtoësäure.

$C_{10} H_7 H_2 Br_2 (CO_2 H)$.

Ein prägnanter Unterschied zwischen den beiden α-Dihydrosäuren zeigt sich ferner in dem Verhalten zum Brom:

1 g der lab. α-Dihydrosäure wurde in 10 g Chloroform gelöst, und Brom (1 g Brom in 6 g Chloroform gelöst) allmählich unter Kühlen zugefügt. Es trat momentan Ent-

färbung unter schwacher Bromwasserstoffsäure-Entwicklung ein. Als eine Menge Brom, welche einem Molekül entspricht, zugesetzt war, blieb die Lösung gefärbt.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit wenigen Tropfen wässriger schwefliger Säure entfärbt, mit Wasser ausgeschüttelt, die Chloroform-Lösung mit Hülfe des Scheidetrichters getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum verdunstet:

Es scheidet sich eine harte Masse aus, welcher ein die Augen stark reizender Geruch anhaftet.

Dieselbe wurde, da sie nur an der Oberfläche erhärtet war, im Innern dagegen eine klebrige Beschaffenheit zeigte, mit Petroleumäther gewaschen, wodurch das Produkt mehr kristallinisch wird. Löst man dasselbe in Alkohol und verdünnt mit viel eiskaltem Wasser, so scheidet sich allmählich ein weisses Kristallpulver ab, welches mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

Die Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

0,5848 g Substanz gaben
0,6235 g Bromsilber.

Gefunden.		Ber. f. C_{11} H_{10} Br_2 O_2.
45,55 %	Br.	47,90 %.

Die Kohlenwasserstoff-Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2234 g Substanz gaben
0,3380 g Kohlensäure und
0,0657 g Wasser.

Gefunden.		Ber. f. C_{11} H_{10} Br_2 O_2.
39,52 %	C.	41,26 %.
2,99 %	H.	3,26 %.

Die Bromwasserstoff-Entwicklung bei der Darstellung des Dibromids erklärt den geringen Bromgehalt desselben.

Bei einer wiederholten Darstellung des Dibromids resultierten folgende Zahlen:

0,3540 g Substanz gaben
0,3858 g Bromsilber.

Gefunden.		Berechnet.
46,38 %.	Br.	47,90 %.

Der zu geringe Bromgehalt des Dibromids veranlasste mich, ein anderes Lösungsmittel zu nehmen.

Zu dem Zwecke wurde die lab. α-Dihydronaphtoësäure in Schwefelkohlenstoff gelöst und Brom, ebenso gelöst, sehr allmählich, unter energischem Kühlen vermittelst einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zugefügt.

Unter momentaner Entfärbung trat Bromwasserstoff-Entwickelung ebenfalls auf. Dieselbe war jedoch bedeutend schwächer, als bei Zuhülfenahme von Chloroform.

Bei wiederholten Versuchen, das Dibromid darzustellen, zeigte sich, dass eine solche Entwicklung nie ganz zu vermeiden war, so dass es möglich erscheint, dass entweder 1 Mol. Brom addiert wird und das unbeständige Additionsprodukt teilweise eine Zersetzung erleidet, oder dass das Brom teilweise die beiden addierten Wasserstoff - Atome eliminiert.

Für erstere viel wahrscheinlichere Reaktion spricht das Verhalten des Produkts zu wässriger Soda, indem Monobromhydronaphtoësäure und Bromwasserstoffsäure entsteht.

Für die zweite sekundäre Reaktion spricht der geringe Niederschlag von α-Naphtoësäure, welcher sich während der Reaktion ausscheidet.

Als kein Brom mehr aufgenommen, wurde die filtrierte Lösung mit möglichst wenig schwefliger Säure entfärbt, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum der Schwefelkohlenstoff verdunstet.

Lässt man das Lösungsmittel an der Luft verdunsten, so nimmt der Rückstand eine tiefblaue Färbung an.

Nachdem der Schwefelkohlenstoff im Vacuum verdunstet ist, hinterbleibt eine harte, gelblich gefärbte Masse, die mit ziemlich viel wässriger Sodalösung geschüttelt, schon in der Kälte eine rasche Zersetzung erleidet. Es scheidet sich ein kristallinischer, weisser Niederschlag aus, der schnell zunimmt.

Das klare Filtrat einer schnell filtrierten Probe scheidet neue Mengen des Niederschlags aus. Dieses Produkt ist bromhaltig, jedoch keine Säure mehr, da es sich nicht in Soda löst, also vermutlich ein Bromnaphtalin.

Monobromhydronaphtoësäure.

$C_{10}\ H_7\ H\ Br\ (CO_2\ H)$.

Das Filtrat von diesem Niederschlage wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich ein starker voluminöser, weisser Niederschlag bildete, der abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wurde. Dieses bromhaltige Produkt, welches sich als Säure erwies, da es in wässriger Sodalösung schon in der Kälte löslich war, wurde im Vacuum getrocknet.

Die Analysenzahlen der nicht scharf schmelzenden Substanz stimmten auf eine Monobromhydronaphoësäure.

0,3315 g Substanz gaben
0,2388 g Bromsilber

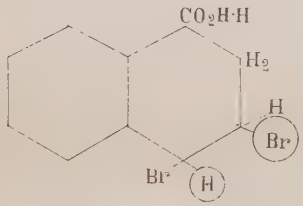
Gefunden.	Ber. f. C_{11} H_9 Br O_2.
30,97 %	Br. 31,62 %

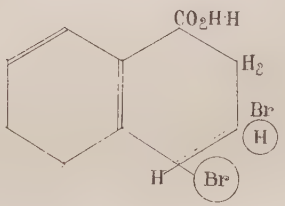
0,2105 g Substanz gaben
0,4077 g Kohlensäure und
0,0751 g Wasser.

Gefunden.		Berechnet.
52,83 %	C.	52,17 %
3,96 %	H.	3,55 %.

Da die gleichzeitige Bildung zweier isomerer Monobromhydronaphtoësäuren hierbei nicht ausgeschlossen ist, so erklärt sich vielleicht dadurch der mangelhafte Schmelzpunkt, der bei ca. 110 ° liegt.

Nimmt man für die labile α-Dihydronaphtoësäure eine ihrem Verhalten zu Natriumamalgam und zu Alkali entsprechende Konstitution an, so käme dem Dibromide folgende Struktur zu:





Die Möglichkeit der Entstehung zweier isomerer Säuren durch Abspaltung von einem Mol. Bromwasserstoffsäure ist also vorhanden.

Das übrigbleibende Brom-Atom nimmt einmal die α-, das andere Mal die β-Stellung ein.

Kocht man die Monobromhydrosäure mit wässriger Sodalösung, so trübt sich die Lösung und es sublimiert Naphtalin. Im Filtrate wurde α-Naphtoësäure und Bromwasserstoffsäure nachgewiesen.

Die Zersetzung des Dibromids der labilen α-Dihydronaphtoësäure zerfällt mithin in zwei Phasen:

1. C_{10} H_7 H_2 Br_2 (CO_2 H) = C_{10} H_7 H Br (CO_2 H) + H Br.
   Dibromid. Monobromid.

2. C_{10} H_7 H Br (CO_2 H) = C_{10} H_7 (CO_2 H) + H Br.
   Monobromid. α-Naphtoësäure.

Das erste H Br-Molekül wird schon in der Kälte abgespalten, das zweite beim Kochen mit Alkalien. Sowohl das Dibromid, als auch das Monobromid werden von Permanganat in der Kälte angegriffen.

Nachdem bei der Anwendung von Natriumamalgam bei niedriger Temperatur gezeigt war, dass die α-Naphtoësäure befähigt ist, durch Aufnahme von 2 H-Atomen, eine partielle Hydrierung zu erleiden, schien es angebracht, die Einwirkung desselben Reduktionsmittels auf die α-Naphtoësäure auch in der Hitze zu untersuchen.

Da die Reduktion der α-Naphtoësäure und der stab. α-Dihydrosäure beim Kochen mit Natriumamalgam verhältnissmässig nur langsam erfolgte, wurden diese Säuren auch der Einwirkung von metallischem Natrium und Amylalkohol ausgesetzt.

Die Anwendung auch dieser letzteren Reduktionsmethode schien in sofern interessant, als Bamberger mit Hülfe derselben stets Tetrahydroprodukte darstellte, die entweder „alicyclischer" oder „aromatischer" Natur waren.

Es war vorauszusehen, dass „alicyclisch" oder „aromatisch" hydrierte Säuren nicht denselben prägnanten Unterschied zeigen würden, als z. B. die entsprechenden Hydrobasen, indessen konnten wohl auch schon die physikalischen Eigenschaften, wie der Schmelzpunkt, Löslichkeit etc. einen Anhaltspunkt geben.

Die Existenz der bereits erwähnten arom. α-Tetrahydronaphtoësäure kam also als Vergleichsobjekt mit der Säure, die durch direkte Reduktion der α-Naphtoësäure oder der stab. α-Dihydrosäure vermittelst Natriumamalgam oder Amylalkohol und Natrium entsteht, sehr zu statten.

Alicyclische α-Tetrahydronaphtoësäure.

$C_{10} H_7 H_4 (CO_2 H)$.

2 g α-Naphtoësäure wurden längere Zeit in alkalischer Lösung mit 3prozentigem Natriumamalgam gekocht. Durch Zufügen von Wasser wurde dafür Sorge getragen, dass sich das Volumen der Flüssigkeit nicht verringert.

Nachdem durch die Permanganat-Probe die Abwesenheit der α-Naphtoësäure nachgewiesen werden konnte, wurde die erkaltete Lösung mit verdünnter Schwefelsäure annähernd neutralisirt und behufs Entfernung etwa entstandener neutraler Produkte mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem der Äther weggeschafft war, wurde die Flüssigkeit filtriert

und verdünnte Schwefelsäure im Überschuss zugesetzt: Es scheidet sich ein gelblich gefärbtes Öl ab, welches mit Äther extrahiert wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und im Vacuum der Äther verdunstet: Es hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, welche allmählich zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Die aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Säure schmilzt bei 80°.

Die Analysenzahlen stimmten auf eine Tetrahydronaphtoësäure:

0,2341 g Substanz gaben
0,6420 g Kohlensäure und
0,1485 g Wasser.

Gefunden.		Ber. f. $C_{11}H_{12}O_2$
74,83 %	C	75,00 %
7,04 %	H	6,82 %

Die Reduktion der stabilen α-Dihydrosäure zu derselben Tetrahydrosäure erfolgt zwar rascher, als die der α-Naphtoësäure, indessen liefert die Permanganat-Probe hierbei kein Mittel, zu erkennen, ob die Hydrierung beendet ist, da beide Reduktionsstufen oxydiert werden.

Dieselbe Tetrahydronaphtoësäure entsteht ferner, wenn man Amylalkohol und Natrium auf die α-Naphtoësäure einwirken lässt.

Zu dem Zwecke wurde eine Lösung von 7 g α-Naphtoësäure in 80 g Amylalkohol in dünnem Strahl zu 6 g metallischen Natriums zugefügt. Während der Reaktion wird die Flüssigkeit im Sieden erhalten. Die erkaltete gelbgefärbte Reaktionsflüssigkeit wird mit Wasser ausgeschüttelt, wodurch das Natrium-Salz der Säure ins Wasser übergeht. Aus der wässrigen Lösung wird der hartnäckig anhaftende Amylalkohol durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther weggeschafft.

Nach Verjagung des Äthers auf dem Wasserbade wird die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure annähernd neutralisiert, von unreinen Beimengungen abfiltriert und dann verdünnte Schwefelsäure im Überschuss zugesetzt.

Hierbei scheidet sich emulsionsartig ein gelblich gefärbtes Öl ab, welches ebenso behandelt wurde, wie dies bei der Darstellung der Säure durch Kochen der α-Naphtoësäure mit Natriumamalgam der Fall war.

Die Analysenzahlen stimmten auf eine Tetrahydronaphtoësäure:

0,2152 g Substanz ergaben
0,5911 g Kohlensäure und
0,1323 g Wasser.

Gefunden.		Ber. f. $C_{11}H_{12}O_2$
74,86 %	C	75,00 %
6,83 %	H	6,82 %

Die Säure, welche an der Luft allmählich eine dunklere Färbung annimmt, ist in kaltem Wasser wenig, mehr löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Derselben haftet ein schwacher, eigentümlicher, an Valeriansäure erinnernder Geruch an.

In der neuesten Zeit ist von O. Aschan durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoësäure in alkalischer Lösung bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure eine Hexahydrobenzoësäure[1]) dargestellt worden, welcher derselbe unangenehme Geruch nach Valeriansäure, welche die Hexanaphtencarbonsäure besitzt, anhaftet. Es entspricht auch dies der Thatsache, dass ringförmig geschlossene Kohlenstoff-Systeme bei der Hydrierung in solche mit aliphatischen Eigenschaften übergehen.

Das Silber-Salz der α-Tetrahydronaphtoësäure, erhalten durch Wechselumsetzung des Ammonium-Salzes, ist ein voluminöser, weisser, lichtempfindlicher Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist:

0,3216 g Substanz gaben
0,1222 g Silber.

Gefunden		Ber. f. $C_{10} H_7 H_4 (CO_2 Ag)$.
38,01 %	Ag	38,16 %

Das Barium-Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das Ammonium-Salz ist beim Einengen der wässrigen Lösung unbeständig. Bei der Destillation der Säure über erhitztem Natronkalk entsteht Naphtalin. Permanganat greift die Säure sofort in der Kälte an.

Beim Kochen mit Wasser und Natronlauge wurde eine Veränderung nicht beobachtet.

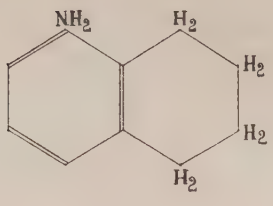
Brom wirkt auf die Säure sofort in der Kälte unter starker Bromwasserstoffsäure-Entwicklung ein. Ein einheitliches Substitutionsprodukt konnte indessen nicht erhalten werden.

Constitution der α-Hydronaphtoësäuren.

Wie schon aus dem Schmelzpunkt und den sonstigen physikalischen Eigenschaften der eben beschriebenen α-Tetrahydronaphtoësäure ersichtlich, ist dieselbe mit der von Bamberger auf einem anderen Wege dargestellten aromatischen α-Tetrahydronaphtoësäure nicht identisch.[2])

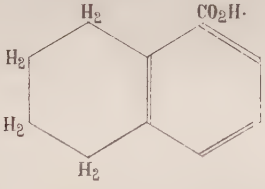
[1]) Ber. XXIV. 1864.
[2]) Ber. XXII., 630.

Derselbe stellte diese aromatische Isomere aus dem arom. α-Tetrahydronaphtylamin dar, und zwar durch Über-



führung desselben mittelst des Sandmeyer'schen Verfahrens in das arom. α-Tetrahydronaphtonitril und Verseifen zur Carbonsäure, C_{10} H_7 H_4 (CO_2 H), welche letztere bei 128° schmilzt.

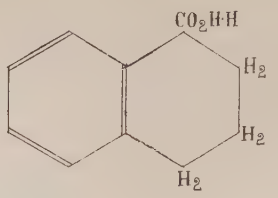
Ihre Constitution wird durch Oxydation des entsprechenden arom. α-Tetrahydronaphtylamins mit Permanganat bewiesen, wobei, wie bereits erwähnt, Adipinsäure entsteht, ein Zeichen, dass die vier H-Atome den Ami-freien Kern besetzt haben. Der arom. α-Tetrahydronaphtoësäure muss mithin dieselbe Konstitution zukommen: die vier H-Atome befinden sich in dem Karboxyl-freien Kerne.



Die beim Kochen der α-Naphtoësäure oder der stabilen α-Dihydrosäure mit Natriumamalgam, oder die durch Einwirkung von Amylalkohol und Natrium auf α-Naphtoësäure resultierende α-Tetrahydronaphtoësäure muss mithin eine andere Konstitution haben.

Die Beständigkeit derselben beim Kochen mit Wasser und Natronlauge, ferner der Umstand, dass bis jetzt noch keine tetrahydrierten Naphtalin-Derivate mit auf beide Benzolkerne verteilten Wasserstoff-Atomen dargestellt worden sind, das Verhalten der α-Tetrahydronaphtoësäure zum Brom, wobei Bromwasserstoff-Entwicklung eintritt, auch dagegen spricht, lassen vermuten, dass die vier H-Atome

den Karboxyl-haltigen Kern aufgesucht haben, wir also eine „alicyclische“ α-Tetrahydronaphtoësäure vor uns haben:



Da ferner die arom. α-Tetrahydrosäure aus den α-Dihydrosäuren nicht dargestellt werden konnte, sondern stets die alicyclische Isomere entsteht, so ist anzunehmen, dass das Karboxyl einen bestimmenden Einfluss auf den Ort der hinzutretenden Wasserstoff-Atome ausübt, und dass dieselben (zwei oder vier Atome) stets in den Teil des Naphtalin-Moleküls wandern, welcher die Karboxyl-Gruppe enthält, und zwar hier in der α-Stellung.

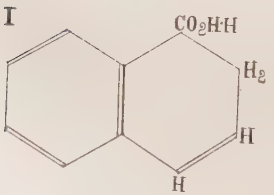
Der bereits erwähnte Erfahrungssatz aus der Fettreihe, dass negative Radikale den Wasserstoff-Eintritt begünstigen, kommt also bei der direkten Reduktion der α-Naphtoësäure vollständig zur Geltung: die negative Karboxyl-Gruppe zwingt gewissermassen die Wasserstoff-Atome, denselben Kern, an dem sie sich befindet, zu besetzen.

Die Konstitution der labilen α-Dihydronaphtoësäure geht aus ihrem Verhalten zu Natriumamalgam und beim Kochen mit Wasser und Alkali hervor.

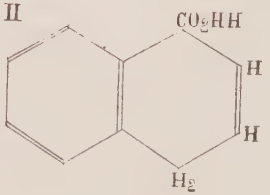
Da Natriumamalgam in der Kälte nicht weiter reduziert, Alkali eine Umlagerung der Säure bewirkt, so ist anzunehmen, dass die doppelte Bindung des Karboxyl-haltigen C-Atoms aufgelöst ist.

Es sind zwei Strukturfälle möglich, die das Verhalten der Säure zu Natriumamalgam und Alkali erklären:

I



II

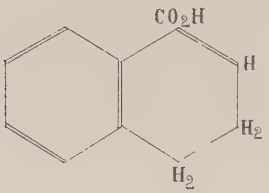


Die doppelte Bindung befindet sich in beiden Fällen in einem labilen Zustande.

Dieselbe dürfte jedoch in Fig. I, wegen ihrem Zusammenhange mit dem intakten Benzolkern eine grössere Stabilität besitzen. Die rel. Beständigkeit der lab. α-Dihydronaphtoësäure beim Kochen mit Wasser, macht es wahrscheinlich, dass derselben die Struktur Fig. I zukommt.

Eine Säure von der Konstitution (Fig. II) würde wohl beim Kochen mit Wasser leicht eine Umlagerung erleiden.

Da theoretisch nur drei „alicyclisch" hydrierte Dihydronaphtoësäuren möglich sind, so bleibt für die stabile α-Dihydronaphtoësäure folgende Struktur übrig:



Die doppelte Bindung am Karboxyl-haltigen C-Atome entspricht vollständig der Reduzierbarkeit der Säure zur α-Tetrahydrosäure, sowie der Entstehungsweise derselben aus der labilen Isomeren beim Kochen mit Alkali, eine Umlagerung, die man sich dadurch verursacht denkt, dass das Karboxyl-haltige Kohlenstoff-Atom die doppelte Bindung übernimmt.

Hydrierungsstufen der β-Naphtoësäure.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgan auf eine Lösung von β-Naphtoësäure in wässriger Soda, resultierte stets ein nicht einheitlich schmelzendes Gemenge von Dihydrosäuren. Versuche, dieselben zu trennen, waren ohne den gewünschten Erfolg. Als geeignetstes Trennungsmittel erwies sich noch der Schwefelkohlenstoff; indessen war auch hier die löslichere Fraktion nie einheitlich. Dieselbe war ausserdem gegen Wärme empfindlich, so dass Trennungsversuche nur in der Kälte vorgenommen werden konnten.

Es blieb mithin nichts anderes übrig, als bei der Reduktion der β-Naphtoësäure die Einwirkung des Natriumamalgams möglichst gleichartig zu gestalten, da die Vermutung nahe lag, dass auch hier das mit entstehende Alkali eine Umlagerung der Isomeren hervorruft.

Um also event. ein einheitliches Reduktionsprodukt zu erzielen, wurde folgendermassen vorgegangen:

Stabile β-Dihydronaphtoësäure.

$C_{10}\,H_7\,H_2\,(CO_2H)$.

5 g β-Naphtoësäure wurden in der erforderlichen Menge wässriger Soda gelöst und mit ca. 150 g Wasser verdünnt. In die auf etwa 30° abgekühlte Lösung trägt man 180 g dreiprozentigen Natriumamalgams ein und fügt zu dem Gemenge noch 5 ccm. Natronlauge hinzu. Nach etwa ½ Stunde war die Reaktion unter ziemlich bedeutender Temperatur-Erhöhung und lebhafter Wasserstoff-Entwicklung zu Ende.

Auf die schneller verlaufende Reaktion ist schon bei der Darstellung der stab. α-Isomeren hingewiesen worden.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde vom Quecksilber abgegossen, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt und letzterer auf dem Wasserbade verjagt.

Die Flüssigkeit wird hierauf filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss versetzt.

Alsdann scheidet sich die Säure als voluminöser, weisser Niederschlag aus, der mit Wasser ausgewaschen und mit Hülfe des Kalk-Salzes gereinigt wurde. Die resultierende Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in prächtigen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 158° schmelzen.

Die Analysenzahlen der bei 100° getrockneten Säure stimmten auf eine Dihydronaphtoësäure:

0,2214 g Substanz gaben
0,6145 g Kohlensäure und
0,1188 g Wasser.

Gefunden.		Ber. f. $C_{11}\,H_{10}\,O_2$.
75,70 %	C.	75,86 %.
5,96 %	H.	5,75 %.

Die Säure, die auch aus heissen Lösungen kristallinisch ausfällt, ist in kaltem Wasser kaum, mehr löslich in heissem Wasser.

Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, weniger in Schwefelkohlenstoff.

Das Silber-Salz, ein voluminöser, weisser Niederschlag, ist in heissem Wasser schwer löslich. Die Barium- und Kalk-Salze sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

Das Kupfer-Salz, ein hellblauer Niederschlag, ist in heissem Wasser sehr schwer löslich. Das Blei-Salz, ein

voluminöser, weisser Niederschlag, ballt sich beim Kochen harzig zusammen.

Die wässrige Lösung des Ammonium-Salzes scheidet beim Einengen die freie Säure ab.

Permanganat wird von der Säure sofort in der Kälte reduziert.

Brom wirkt auf die Säure momentan unter Bromwasserstoff-Entwicklung ein. Ein einheitliches Additionsprodukt konnte nicht erhalten werden, indem ein Teil des Broms die beiden addierten H-Atome eliminiert.

Da nach der Theorie partiell hydrierte Säuren Brom additiv aufnehmen, so erscheint es nicht ausgeschlossen, dass bei anders gewählten Reaktionsbedingungen auch die stabile β-Dihydrosäure sich analog den ungesättigten Säuren der Fettreihe verhalten würde.

Die stab. β-Dihydrosäure entsteht aus der lab. β-Isomeren durch Kochen mit Alkali.

Mit Natriumamalgam gekocht, geht die stab. β-Dihydrosäure in die „alicyclische“ β-Tetrahydronaphtoësäure über.

Labile β-Dihydronaphtoësäure.

$C_{10}\ H_7\ H_2\ (CO_2\ H)$.

Um event. zu einer labilen β-Dihydrosäure zu gelangen, wurde die Einwirkung von Natriumamalgam auf die β-Naphtoësäure in derselben Weise eingeleitet, wie es bei der Darstellung der labilen α-Isomeren der Fall war.

Das analog dargestellte Reduktionsprodukt der β-Naphtoësäure schmilzt bei 103°.

Die Analysenzahlen stimmten auf eine Dihydronaphtoësäure:

0,2020 g Substanz gaben
0,5611 g Kohlensäure und
0,1074 g Wasser.

Gefunden.		Ber. f. $C_{11}\ H_{10}\ O_2$.
75,75%	C.	75,86%.
5,90%	H.	5,75%.

Die Säure, die das Bestreben zeigt, aus heissen Lösungen ölig auszufallen, ist in kaltem Wasser wenig, erheblich mehr löslich in heissem Wasser. Mit Natronlauge gekocht, erleidet dieselbe eine Umlagerung.

Bemerkenswert ist die ungleich langsamere Überführung in die stabile Isomere, als dies bei der lab. α-Isomeren der Fall war.

Die lab. β-Dihydrosäure wurde 5—6 Stunden mit starker Natronlauge am absteigenden Kühler gekocht. Die resultierende Säure, welche keinen scharfen Schmelzpunkt hatte, wurde in das Kalk-Salz übergeführt und letzteres aus Wasser umkristallisiert.

Die aus diesem Salze gewonnene und aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Säure zeigte, nachdem sie bei 100° getrocknet worden, den konstanten Schmelzpunkt von 158°:

0,2132 g Substanz gaben
0,5925 g Kohlensäure und
0,1128 g Wasser.

Gefunden.		Ber. f. C_{11} H_{10} O_2.
75,75%	C.	75,86%.
5,91%	H.	5,75%.

Natriumamalgam gegenüber verhält sich die lab. β-Dihydrosäure analog der α-Isomeren, indem sie nicht weiter reduziert wird.

Von der stabilen β-Isomeren unterscheidet sich die lab. Säure, ausser ihrem Verhalten zu Alkali, durch grössere Löslichkeit. Dasselbe gilt im allgemeinen auch von den Salzen.

Ein prägnanter Unterschied äussert sich ferner im Verhalten zum Brom:

Als Lösungsmittel wurde anfangs Chloroform benutzt und zwar in denselben Mengenverhältnissen, wie bei der Darstellung des Dibromids der lab. α-Isomeren.

Beim Einfliessen der Bromlösung trat momentan Entfärbung unter schwacher Bromwasserstoff-Entwicklung ein.

Die Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

0,4020 g Substanz gaben
0,3386 g Bromsilber.

Gefunden.	Ber. f. C_{11} H_{10} $Br._2$ O_2.
45,86%	47,90%.

Der geringe Bromgehalt veranlasste mich, auch hier Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel anzuwenden.

Zu dem Zwecke wurde eine konzentrierte Schwefelkohlenstoff-Lösung der lab. β-Dihydrosäure mit Brom ebenso behandelt, wie es bei der lab. α-Isomeren der Fall war. Nachdem auf erneuten Zusatz von Brom die Färbung nicht mehr verschwand, wurde die Lösung im Vacuum verdunstet, wobei sich ein kristallinischer, weisser Niederschlag von klebriger Beschaffenheit ausschied, der mit Petroleumäther gewaschen wurde. Das jetzt mehr kristallinische Produkt wurde mit wässriger Soda übergossen.

Der bei weitem grösste Teil des Rückstandes löste sich nicht in der kalten Sodalösung. Derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und aus Äther umkristallisiert.

Die Brom-Bestimmung der bei 123° schmelzenden Substanz ergab folgende Zahlen:

0,3564 g Substanz gaben
0,2615 g Bromsilber.

Gefunden.		Ber. f. C_{11} H_9 Br. O_2.
31,20%	Br.	31,62%.

Diese Zahlen stimmen auf eine Monobromhydronaphtoësäure.

Das Dibromid der lab. β-Dihydrosäure verhält sich analog dem der lab. α-Isomeren, indem ein Molekül Bromwasserstoffsäure schon in der Kälte abgespalten wird.

Um zu einer höheren Reduktionsstufe der β-Naphtoësäure zu gelangen, wurde dieser Säure resp. der stabilen Dihydrosäure ebenso Wasserstoff zugeführt, wie dies bei der Darstellung der α-Tetrahydrosäure der Fall war.

Alicyclische β-Tetrahydronaphtoësäure.

C_{10} H_7 H_4 $(CO_2$ $H)$.

Die Reduktion der β-Naphtoësäure und auch der stab. β-Dihydrosäure zur β-Tetrahydrosäure erfolgt langsamer, als in der α-Reihe.

2 g der Säure wurden längere Zeit mit Natriumamalgam gekocht. Die analog der α-Tetrahydrosäure gewonnene β-Isomere wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Die Analysenzahlen der bei 94° schmelzenden Säure stimmten auf eine Tetrahydronaphtoësäure:

0,2256 g Substanz gaben
0,6198 g Kohlensäure und
0,1431 g Wasser.

Gefunden.		Ber. f. C_{11} H_{12} O_2.
74,91 %	C.	75,00 %
7,04 %	H.	6,82 %.

Dieselbe Säure entsteht bei der Einwirkung von Amylalkohol und Natrium auf β-Naphtoësäure.

Beim Einfliessen der amylalkoholischen Lösung der Säure zum Natrium scheidet sich dieselbe in Gestalt ihres Natrium-Salzes als weisser Niederschlag aus, der durch seine Schwerlöslichkeit in Amylalkohol ausgezeichnet ist.

Es ist daher zweckmässiger, auch bei dieser Reduktionsmethode die β-Dihydrosäure der Einwirkung von Natrium und Amylalkohol zu unterwerfen, wobei sich das Natrium-Salz dieser Hydrosäure anfangs ebenfalls ausscheidet, bei vorschreitender Reaktion jedoch allmählich in Lösung geht.

Die Mengenverhältnisse der Reagenzien sind ebenso gewählt worden, wie bei der Darstellung der α-Tetrahydrosäure, also 7 g β-Dihydrosäure, 6 g Natrium und 80 g Amylalkohol.

Das aus der erkalteten Reaktionsflüssigkeit mit Wasser ausgezogene Natrium-Salz der Hydrosäure wurde ebenso behandelt, wie dies bei der α-Isomeren der Fall war.

Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur kalten alkalischen Lösung scheidet sich die Säure kristallinisch aus. Die aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Säure schmilzt bei 94°.

0,2153 g Substanz gaben
0,5911 g Kohlensäure und
0,1325 g Wasser.

Gefunden.		Ber. f. C_{11} H_{12} O_2.
74,86 %	C.	75,00 %.
6,84 %	H.	6,82 %.

Die Säure ist in kaltem Wasser wenig löslich, erheblich mehr in heissem. Äusserst leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Das Silber-Salz, ein weisser Niederschlag, ist in heissem Wasser wenig löslich, desgleichen das Blei-Salz. Die Barium- und Kalk-Salze sind in Wasser leicht löslich. Das Kupfer-Salz, ein blaugrüner Niederschlag, ist in heissem Wasser schwer löslich.

Brom wirkt auf die Säure substituierend ein.

In Schwefelkohlenstoff-Lösung tritt anfangs momentan, unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung, Entfärbung ein.

Es scheidet sich allmählich ein kristallinischer, weisser Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Schwefelkohlenstoff gewaschen wurde. Das aus Äther umkristallisierte Produkt schmilzt bei 155° und ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich.

Die Analyse ergab Zahlen, aus denen hervorgeht, dass das Substitutionsprodukt nicht einheitlich ist.

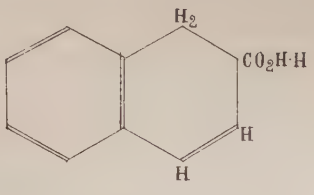
Permanganat wirkt auf die β-Tetrahydrosäure sofort ein.

Beim Kochen mit Wasser und Natronlauge erleidet die Säure keine Veränderung.

Dieselbe ist leichter löslich als die Dihydrosäuren.

Konstitution der β-Hydronaphtoësäuren.

Aus dem Verhalten der labilen β-Dihydronaphtoësäure zu Natriumamalgam und den Alkalien ist für dieselbe eine der α-Isomeren analoge Konstitution anzunehmen:

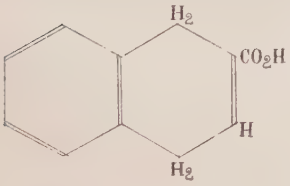


Von den drei möglichen Strukturen ist dies die einzige labile Form, in welcher die doppelte Bindung des karboxylhaltigen C-Atoms aufgelöst ist.

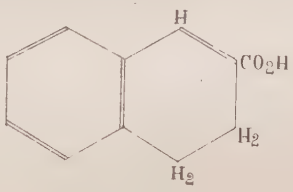
Die ungleich schwierigere Überführung der labilen β-Dihydrosäure in die stabile Isomere, eine Umlagerung, die man sich durch Wanderung der doppelten Bindung an das karboxyl-haltige C-Atom verursacht denkt, lässt vermuten, dass eine beständigere Zwischenstufe entsteht.

Verfolgt man den Weg, welchen die doppelte Bindung zu machen hat, so ist in der That eine stabilere Zwischenstufe denkbar, in welcher die doppelte Bindung am karboxyltragenden Kohlenstoff-Atome haftet.

Zwischenstufe.



Stabile β-Dihydrosäure.



Die Konstitution der β-Tetrahydrosäure könnte mit Bestimmtheit erwiesen werden, wenn es gelingt, eine aromatische β-Tetrahydronaphtoësäure darzustellen.

Zur eventuellen Darstellung dieser aromatischen Säure könnte man das aromatische β-Tetrahydronaphtylamin zu Hülfe nehmen:

Bei der Einwirkung von Natrium- und Amylalkohol auf β-Naphtylamin kommt allerdings, wie bereits oben erwähnt worden, eine bevorzugte Stellung der vier hinzu-

tretenden H-Atome zur Geltung, indem 97 % der Base „alicyclisch“ reduziert werden.

Etwa 3 % gehen jedoch in aromatisches β-Tetrahydrophantylamin über.

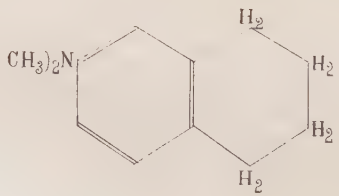
Wenn dieses nach dem Sandmeyer'schen Verfahren in das Nitril übergeführte aromatische Hydroprodukt beim Verseifen eine mit unserer β-Tetrahydronaphtoësäure nicht identische Isomere liefert, so wäre damit bewiesen, dass, ebenso wie die α-, auch die β-Naphtoësäure unter dem Einflusse von Reduktionsmitteln nur einer „alicyclischen“ Hydrierung fähig ist, und dass daher das Karboxyl auch in der β-Stellung einen bestimmenden Einfluss auf den Ort der hinzutretenden Wasserstoff-Atome ausübt.

Da zur eventuellen Darstellung der aromatischen β-Tetrahydrosäure nur 3 % des aromatischen β-Tetrahydronaphtylamins zur Verfügung stehen, so könnte die Säure möglicherweise zweckmässiger auf folgendem Wege erhalten werden:

Bamberger hat nachgewiesen, dass alkyliertes β-Naphtylamin bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol beide Hälften des Moleküls dem Eintritt der vier H-Atome öffnet, indem sowohl „alicyclische“, als auch „aromatische“ Tetrahydro-Additionsprodukte entstehen.

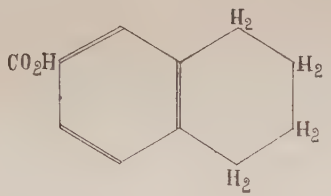
Unter den zahlreichen sekundären und tertiären Basen, die der Reduktion unterworfen worden sind, scheint namentlich das β-Dimethylnaphtylamin,[1]) welches vorzugsweise eine aromatische Hydrierung erleidet, geeignet, als Ausgangsmaterial für die Darstellung der aromatischen Tetrahydronaphtoësäure zu dienen.

Das β-Dimethylnaphtylamin wird durch mehrstündiges Erhitzen von β-Naphtylamin, Jodmethyl, Natriumhydrat und Wasser auf 120 Grad dargestellt. Das entstandene quaternäre Ammoniumjodid wird durch Kochen mit amylalkoholischem Natron in die tertiäre Base, das β-Dimethylnaphtylamin übergeführt, welche letztere Verbindung, mit Natrium und Amylalkohol behandelt, vorzugsweise aromatisches Tetrahydrodimethyl-β-naphtylamin liefert:

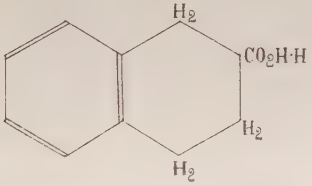


[1]) Ber. XXII. 12 95.

Durch Erhitzen dieser Hydrobase mit Salzsäure könnte dann durch Ersetzung der beiden Methyl-Gruppen durch zwei H-Atome, das aromatische β-Tetrahydronaphtylamin dargestellt werden, welches nach den bereits angegebenen Methoden in die Carbonsäure übergeführt wird:



Die völlige Analogie in der Entstehungsweise der durch direkte Reduktion der β-Naphtoësäure gewonnenen β-Tetrahydrosäure mit den α-Isomeren, sowie derselbe Zusammenhang mit den β-Dihydrosäuren, wie wir ihn in der α-Reihe beobachtet haben, machen es sehr wahrscheinlich, dass hier eine „alicyclisch" reduzierte β-Tetrahydronaphtoësäure vorliegt:



Allgemeine Eigenschaften der Hydronaphtoësäuren.

In den Schmelzpunkten der Hydronaphtoësäuren zeigt sich eine gewisse Regelmässigkeit, indem die stabilen Dihydrosäuren um noch ein halb mal so viel Grade höher schmelzen, als die labilen Isomeren. Die Tetrahydrosäuren schmelzen wiederum einige Grade niedriger, als die labilen Dihydrosäuren.

Bis auf die α-Tetrahydrosäure sind die Hydronaphtoësäuren schön krystallisierende Verbindungen.

Mit Ausnahme der beiden stabilen Dihydrosäuren haben die anderen das Bestreben, aus warmen Lösungen ölig auszufallen.

Auch in Bezug auf die Löslichkeits-Verhältnisse der Hydrosäuren ist eine gewisse Regelmässigkeit zu beobachten. So ist die höhere Hydrierungsstufe leichter löslich, als die Dihydrosäuren, von welchen letzteren die lab. Isomeren wiederum löslicher sind, als die stab. Säuren.

Von Permanganat werden die sechs Säuren schon in der Kälte oxydiert, welches Verhalten, namentlich das der höheren Hydrierungsstufe nicht befremden kann, da die Säuren dieser Stufe, die Tetrahydrosäuren, noch drei doppelte Bindungen enthalten.

Permanganat gegenüber verhalten sich also die Hydronaphtoësäuren wie ungesättigte Verbindungen.

Ein prägnanter Unterschied der beiden Hydrierungsstufen zeigt sich indessen in dem Verhalten zum Brom.

Während sich die Tetrahydrosäuren in dieser Hinsicht wie gesättigte Säuren verhalten, indem sie mit Brom Substitutionsprodukte liefern, addieren die Dihydrosäuren ein Mol. Brom unter Bildung von Dibromiden.

Der Charakter der ungesättigten Säuren der Fettreihe äussert sich bei den Dihydrosäuren auch im Verhalten zu nasc. Wasserstoff, wobei sie in die Tetrahydrosäuren übergehen.

Ein Unterschied zwischen den Dihydrosäuren besteht in dem Verhalten zu Alkali, von welchem nur die lab. Isomeren verändert werden. Auch sind nur die Dibromide der lab. Isomeren befähigt, unter Abspaltung von ein Molekül Bromwasserstoffsäure in Monobromprodukte überzugehen.

In der vorliegenden Tabelle stelle ich die gefundenen Resultate nochmals zusammen.

	Labile α-Dihydrosäure.	Stabile α-Dihydrosäure.	α-Tetrahydrosäure.	Labile β-Dihydrosäure.	Stabile β-Dihydrosäure.	β-Tetrahydrosäure.
Schmelzpunkt.	76°	112°	80°	103°	158°	94°
Bildung.	Aus α-Naphtoësäure durch Einwirkung von Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure bei 0—5°.	Aus der labilen Isomeren durch Kochen mit Alkali. Aus α-Naphtoësäure durch Natrumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur ohne Abstumpfung des freien Alkalis.	Aus α-Naphtoësäure und der stabilen Isomeren beim Kochen mit Natriumamalgam. Aus α-Naphtoësäure durch Amylalkohol und Natrium.	Aus β-Naphtoësäure und Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure bei 0—5°	Aus der labilen Isomeren beim Kochen m. Alkali. Aus β-Naphtoësäure durch Natriumamalgam bei gew. Temperatur ohne Abstumpfung des freien Alkalis.	Aus der stabilen β-Isomeren beim Kochen mit Natriumamalgam. Aus β-Naphtoësäure und der stab. Isomeren durch Amylalkohol u. Natrium.
Bromeinwirkung.	Br_2 addiert zu $C_{10}H_7H_2Br_2(CO_2H)$. In der Kälte Zersetzung mit Alkali in Bromwasserstoff Monobromhydronaphtoësäure und vermutlich gebromtes Naphtalin.	Br_2 addiert zu $C_{10}H_7H_2Br_2(CO_2H)$. Schon in der Kälte Zersetzung mit Alkali in Bromwasserstoff und α-Naphtoësäure.	Brom wirkt substituierend.	Br_2 addiert unbeständig. Ein dem Dibromid der lab. α-Isomeren analoges Verhalten: Zersetzung in Monobromhydronaphtoësäure u. Bromwasserstoff.	Brom wirkt unter Bromwasserstoff-Entwicklung ein.	Brom wirkt substituierend.

Wie in der Einleitung hervorgehoben, war die vorliegende Arbeit in der Absicht begonnen worden, im Anschluss an die Versuche des Herrn Professor Liebermann und seiner Schüler über die hochhydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffe die hoch- resp. perhydrierten Säuren des Naphtalins zu gewinnen und zu untersuchen.

Unwillkürlich hatte der Gang meiner Versuche mich dann von diesem Thema abgelenkt, und mich schliesslich zu Resultaten geführt, welche einen Parallelismus mit denjenigen zeigten, welche A. v. Baeyer in so ausgezeichneter und überraschender Weise in der Benzolreihe aufgedeckt hatte.

Nachdem ich die vorliegende Arbeit in den Berichten der „Deutschen Chemischen Gesellschaft" (Band XXIV, Seite 2354) veröffentlicht hatte, erfuhr ich zu meinem Bedauern, dass ich unabsichtlich das Gebiet v. Baeyers zu nahe berührt hatte, und dass dieselben Versuche auch in Prof. v. Baeyers Laboratorium von zweien seiner Schüler ausgeführt worden waren.

Mit Bezug auf meine vorausgegangene Publication teilte v. Baeyer in den Annalen der Chemie (Bd. 266, 169) die diesbezüglichen Arbeiten seiner Schüler, der Herren Schoder und Besemfelder, mit, und stellt fest, dass deren Arbeiten Ausgangs 1890 als Dissertationen gedruckt worden waren.

Leider waren mir diese durch den Umstand, dass sie nur als Dissertationen und in keinem chemischen Journal erschienen waren, unbekannt geblieben.

Baeyer erwähnt auch, dass Angaben über das elektrische Leitvermögen der von Schoder und Besemfelder erhaltenen Säuren bereits 1890 in der „Zeitschrift für physikalische Chemie" (Bd. V, St. 399 und Bd. VI, St. 311) publiziert worden seien.

Auch diese Angaben mussten mir dadurch entgehen, dass die Bestimmungen des Leitvermögens dieser Substanzen nicht für sich, sondern gleichzeitig mit denen vieler anderer Säuren unter einem allgemeinen, nicht auf die besonderen Verbindungen hinweisendem Titel veröffentlicht waren.

Hiermit erkenne ich, unbeschadet der vollständigen Selbstständigkeit meiner vorliegenden Arbeit, die Priorität der Herren Schoder und Besemfelder an. Bei den im Grossen

und Ganzen übereinstimmenden Resultaten unserer Arbeiten — die der Herren Schoder und Besemfelder sind allerdings noch etwas weiter durchgeführt — darf ich hier wohl von der Besprechung einiger zu Tage getretener Differenzen absehen.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich es für angezeigt gehalten, in der vorliegenden Arbeit alles Thatsächliche so zu belassen, wie ich es vor dem Erscheinen von v. Baeyers Abhandlung in den „Berichten der chemischen Gesellschaft" (Bd. XXIV 2354) veröffentlicht hatte.

Vorstehende Untersuchung habe ich in dem unter der Leitung des Herrn Professor Dr. C. Liebermann stehenden Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die Anregung zu dieser Arbeit und für die mir in wohlwollender Weise erteilten Ratschläge auch an dieser Stelle meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Thesen.

1. Der Chlorkalk enthält die Verbindung

$$Ca\begin{matrix}Cl\\OCl\end{matrix}$$ (Odling).

2. Chinone sind Diketone.

3. Die Stereochemie ist die Chemie der Zukunft.

VITA.

Natus sum Vitoldus de Sowiński anno hujus seculi LXI^{mo} patre Alexandro, qui etiamnunc, ordine militari relicto, Posnaniae commodis emeritae militiae fruitur, et qui cohortis tormentariae fuerat praefectus; mater autem mea Stefania e gente de Jaracevia, anno jam MDCCCLXXX mortem cum vita commutavit. Fidem profiteor catholicam.

Gymnasio reali Posnaniano cum testimonio maturitatis relicto almas literarum sedes, quae Vratislaviae et Berolini mirum quantum florent, petii et ingenio quodam naturali atque adeo insito literarum naturalium studium, imprimis vero chemiae amplexus sum.

Inter viros illustrissimos, quorum institutione tunc uti mihi licuit, praecipue nominandi sunt Loewig, vir clarissimus, professor Vratislaviensis, tum Finkener, professor Berolinensis Academiae Regiae, quae rebus metallicis maxime inservit, denique Liebermann, professor Academiae technicae, cum mihi contigisset ut aliquamdiu et exercitationibus horum virorum clarissimorum interessem, quae in Laboratoriis habebantur.

Apud eundem Liebermann, professorem splendidissimum hanc dissertationem scripsi, cuius epitome in litteris a Societate Chemica germanica publici juris facta est.

Praeter illos viros clarissimos scholis etiam interfui virorum doctissimorum de Hofmann, du Bois-Reymond, Rammelsberg Dilthey, Thiemann, Landolt.